UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

M^lle Vecela **GUERDJIKOWA**

diplômée de l'Université de Genève

1^re **THÈSE : Sur la relation entre la réfraction et la rotation magnétique des dissolutions.**

2^e **THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.**

Présentées et soutenues publiquement le Samedi 30 Juillet 1910
devant la Commission d'examen

Président . . . . . M. MULLER.

Examinateurs . . . M. GUYOT
M. WAHL.

NANCY
IMPRIMERIE ALBERT BARBIER
4, QUAI CHOISEUL, 4

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✻, I ◍.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C ✻, I ◍, C ❁.

Professeurs honoraires

MM.

GRANDEAU, C ✻, I ◍, C ❁ ; FRIANT, ✻, I ◍ ; HALLER, O ✻, I ◍ ; BLONDLOT, O ✻, I ◍ ; CARTAN, ✻, I ◍ ; BLAISE, I ◍.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ◍

Professeurs

MM.	LE MONNIER, ✻, I ◍, ❁	*Botanique.*
	FLOQUET, ✻, I ◍	*Analyse.*
	THOULET, ✻, I ◍	*Minéralogie.*
	MOLK, ✻, I ◍	*Mécanique rationnelle.*
	CUÉNOT, I ◍, ❁	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✻, I ◍	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ◍	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✻, I ◍, ❁	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ◍	*Chimie physique et électro-chimie.*
	NICKLÈS, ✻, I ◍	*Géologie.*
	MINGUIN, I ◍, ❁	*Chimie.*
	GUTTON, I ◍	*Physique.*
	ROTHÉ, I ◍	*Physique.*

Professeurs adjoints

MM.	GAIN, I ◍	*Botanique.*
	BOUIN, I ◍, ❁	*Zoologie appliquée.*
	GUYOT, I ◍	*Chimie tinctoriale.*

Chargés de cours

MM.	WAHL, A ◍	*Chimie industrielle.*
	BOUTROUX	*Calcul différentiel et intégral.*
	GRIGNARD, I ◍	*Chimie organique.*

Maîtres de conférences

MM.	MAUDUIT, I ◍	*Electrotechnique.*
	REBOUL	*Physique.*

Chargé d'un cours supplémentaire

M.	MARSAL, I ◍	*Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ◍.

A MES PARENTS

Témoignage de profonde affection

A MON MAITRE

MONSIEUR P.-Th. MULLER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

Respectueuse reconnaissance

PREMIÈRE THÈSE

Sur la relation entre la réfraction et la rotation magnétique des dissolutions.

INTRODUCTION

La science est encore bien loin d'avoir dit son dernier mot sur la polarisation rotatoire magnétique, quoique celle-ci ait été l'objet des recherches d'un très grand nombre de physiciens.

Le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique, d'après H. Becquerel, semble être une fonction complexe des propriétés physiques et chimiques des corps, mais la question est loin d'être élucidée.

Rechercher une relation quelconque simple entre le pouvoir magnéto-rotatoire des corps et leurs indices de réfraction, donner la raison des opinions adverses de Verdet et Henri Becquerel concernant cette relation, tout cela nous a paru devoir présenter un grand intérêt ; et, c'est tout d'abord dans ce but que nous avons commencé ce travail ; mais nos expériences nous ont fait trouver une proportionnalité entre la polarisation magnétique et la quantité de sel dissous dans l'unité de poids de la dissolution ; nous avons pu aussi chercher dans quelles limites s'appliquent les formules de certains auteurs.

Notre maître, M. P.-Th. Muller, nous a soumis l'idée

que, pour pouvoir aboutir à des résultats satisfaisants, il fallait sans doute opérer sur des dissolutions inégalement concentrées d'un même corps.

Ainsi, sur les conseils de M. P.-Th. Muller, nous avons entrepris les présentes recherches.

Ce travail est divisé en deux parties : la première traite spécialement de la polarisation magnétique produite par des dissolutions inégalement concentrées d'un même sel et des lois qui la régissent ; la seconde est une étude de l'indice de réfraction de ces mêmes dissolutions et une recherche des relations simples entre l'indice de réfraction et le pouvoir rotatoire magnétique.

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie-physique de l'Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy et exécuté sous la direction et à l'aide des bienveillants conseils de M. P.-Th. Muller, professeur de chimie physique.

Je suis heureuse de lui adresser ici l'expression de ma vive et sincère reconnaissance.

Avant d'exposer mes recherches, je tiens aussi à exprimer mes remerciements à mon camarade de laboratoire, M. J. Varin, qui a toujours eu l'obligeance de régler le champ magnétique pendant la durée de mes lectures polarimétriques.

HISTORIQUE

Depuis assez longtemps, Faraday avait la conviction que les diverses formes sous lesquelles les forces de la matière se manifestent ont une origine commune. Il croyait qu'il devait y avoir une relation et une dépendance mutuelle entre elles. Guidé par ces idées, il s'efforçait de découvrir le rapport direct qui peut exister entre la lumière, l'électricité et le magnétisme. Après une série de recherches restées toujours infructueuses, Faraday publia sa découverte en 1845 [1] : « J'ai enfin réussi à magnétiser et à électriser un rayon de lumière et à illuminer une ligne magnétique de force ».

Il démontra, par un très grand nombre d'expériences, que les corps transparents acquièrent la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière, quand ils sont soumis à l'action d'une force magnétique. Lorsqu'un rayon de lumière polarisée traverse un corps transparent parallèlement à la force magnétique, le plan de polarisation subit une rotation circulaire. Le sens de cette dernière dépend seulement du

[1] *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XVII, p. 359.

sens des actions magnétiques et sa grandeur dépend de la nature de la substance, de son étendue dans la direction du rayon et de l'intensité de l'influence magnétique. Si la direction du rayon lumineux est perpendiculaire à la direction de la force magnétique, le plan de polarisation n'est pas dévié.

Le savant anglais constata qu'il n'y a pas de relation nette entre la grandeur de la rotation et le pouvoir magnétique ou diamagnétique des substances. Il avait trouvé qu'un courant électrique exerce sur la lumière la même action qu'un aimant ; ainsi on peut se servir d'une bobine traversée par un courant électrique pour étudier la polarisation circulaire magnétique. Un courant qui circule autour d'un rayon polarisé dans un plan perpendiculaire à la direction du rayon imprime à ce plan une rotation autour de son axe dans le même sens que celui du courant, tant que dure l'influence de celui-ci.

Faraday supposait que les forces magnétiques ne peuvent pas agir directement sur un rayon lumineux, mais seulement par l'intermédiaire d'un corps matériel dans lequel elles coexistent avec le rayon lumineux. Ce fait a été démontré par l'inactivité du vide, de l'air et des gaz. Mais il existe un rapport direct entre la lumière et les forces magnétiques : ainsi, selon Faraday, celles-ci agissent sur la lumière de la même manière, avec le même caractère et dans le même sens, quelles que soient les variétés de la substance soumise à leur action, son état physique (solide, liquide) ou bien son pouvoir polarisant naturel (par exemple, l'essence de térébenthine). En un mot, pour s'expliquer la polarisation circulaire magnétique, il admettait que l'action magnétique s'exerce plutôt directement sur l'éther intermoléculaire

de la substance transparente. Par ses nombreuses expériences, il tâchait surtout de démontrer la généralité de sa découverte, sans rechercher des lois précises.

Edmond Becquerel se mit à étudier le phénomène découvert par Faraday et y ajouta des faits très intéressants. En 1846 (1), il imagina une méthode très ingénieuse d'observation, qui n'était pas pratiquée jusqu'alors : il eut l'idée de faire arriver les rayons lumineux par un trou fait à travers les armatures d'un électro-aimant, de manière à envoyer sur la substance transparente une lumière plus énergique. D'après lui, les cristaux bi-réfringents sont influencés par le magnétisme, seulement cette influence est faible et difficile à observer : il trouva que le quartz et le béril, regardés comme inactifs par Faraday, jouissent de la propriété de tourner le plan de polarisation tout à fait comme les corps amorphes. De ses expériences il conclut que les lois de la rotation du plan de polarisation des différents rayons lumineux suivent à peu près la loi de raison inverse du carré de la longueur d'onde, loi donnée par Biot pour le quartz et le sucre de canne. Il étudia aussi des dissolutions de fer et de nickel (2) et observa que les sels de fer en dissolution dans l'eau subissent une diminution dans leur pouvoir rotatoire moléculaire, tandis que les sels de nickel subissent une augmentation.

Les expériences de Pouillet (3) et celles de Boettger (4) n'ont fait que perfectionner les moyens d'expérimen-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XVI), p. 437.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 334, 1850.
(3) *Comptes rendus*, 1846, t. XXII, p. 135.
(4) *Pogensdorff's Annalen*, t. LXVII, p. 290 et 350, 1846.

tation et que vérifier les faits déjà trouvés par Faraday.

On doit à Airy des essais d'une théorie mathématique de la polarisation (1) dont les idées furent reprises plus tard par de la Rive.

Bertin nous donna certaines lois mathématiques (2) Il étudia la variation du pouvoir rotatoire magnétique avec la distance du corps influencé à l'un des pôles de l'aimant; cette loi fut critiquée plus tard par Verdet qui démontra que les expériences étaient exactement faites, mais, par contre, mal interprétées.

Entre autres choses, Bertin avait étudié les causes qui font varier la grandeur de la rotation magnétique; il considérait la nature des corps comme étant des plus importantes. Les savants qui avaient travaillé avant lui avaient démontré que les différentes espèces de verres ont des rotations assez différentes ; la différence devient moindre pour les liquides; et ils pensaient que toutes les dissolutions doivent avoir le même pouvoir rotatoire magnétique. Ainsi Faraday supposait que, dans les dissolutions aqueuses, la substance qui tourne le plan de polarisation d'un rayon lumineux est l'eau et non pas le corps dissous. Bertin étudia les rotations des dissolutions de concentrations différentes d'un même corps et il démontra nettement l'erreur de ces suppositions, en faisant ressortir l'influence du corps dissous. Une partie de ses études porta sur le sulfure de carbone et le bichlorure d'étain, dont il remarqua la grande rotation magnétique. Quand diverses substances transparentes sont placées entre les pôles d'un électro-aimant, elles donnent une rotation qui, d'après Bertin,

(1) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXVII, p. 469, 1845.

(2) *Annales de chimie physique*, 3e série, t. XXIII, p. 5, 1848.

est la somme des rotations produites individuellement par chacune de ces substances ; de plus, la rotation est indépendante de l'ordre suivant lequel ces substances sont rangées.

En 1852, Wiedmann (1) publia ses expériences relatives à la rotation du plan de polarisation produit par un courant électrique parcourant le fil d'une hélice dans l'axe de laquelle est placée la substance transparente traversée par le rayon polarisé. Ce mode d'action, comme nous l'avons déjà dit, avait été signalé par Faraday comme produisant le même effet qu'un électro-aimant. Il est arrivé à des résultats qui s'accordent assez bien avec l'hypothèse, que la rotation magnétique est proportionnelle à l'intensité du courant. De ses expériences, on déduit que la rotation est d'autant plus forte que la longueur d'onde d'un rayon polarisé est plus petite, mais elles ne mettent en évidence aucune relation simple qui les lie.

Nous devons indiquer encore le nom de Matteucci qui étudia l'effet de la température sur la polarisation magnétique (2), mais il s'occupa surtout de l'influence des actions mécaniques qui modifient l'état moléculaire des corps transparents traversés par un rayon polarisé et soumis aux actions magnétiques.

Dans la même direction ont travaillé Edlund (3) et Wertheim (4).

On voit, d'après tout ce que nous venons de dire, que les auteurs qui ont travaillé après Faraday n'ont pas

---

(1) *Annales de chimie-physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 121.

(2) *Annales de chimie-physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 493, 1850, et t. XXIV, p. 354, 1848.

(3) *Annalen der chimie und pharmacie*, septembre 1853.

(4) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 10, 1854.

apporté des résultats très importants aux faits déjà démontrés par lui ; ils ont aidé au perfectionnement des procédés d'observation ; ils ont étendu le domaine de la polarisation rot. magnét., mais sans entrer au fond de la question, sans tâcher d'expliquer le caractère même du phénomène, ses causes et les lois qui la régissent. Tout cela, nous le devons surtout à Verdet, de la Rive, Henri Becquerel, Perkin, etc.

Nous nous sommes proposée de faire un résumé des travaux de ces savants. Mais le problème de la polarisation circulaire magnétique peut être envisagé à des points de vue bien différents ; et, en effet, il fut étudié différemment par les divers savants. Nous nous contenterons de résumer plutôt les résultats qui concernent la réfraction ou la polarisation magnétique.

Depuis Faraday, les savants ont interprété de deux façons tout à fait différentes la polarisation rotatoire magnétique.

De la Rive partage l'opinion de Faraday, mais ce dernier n'attribue aux corps qu'un rôle passif ; de la Rive, au contraire, suppose que le magnétisme ne réagit pas directement sur la lumière, mais nécessite l'intermédiaire d'un corps matériel, ce qui est démontré par la non activité du vide.

Dans son traité d'électricité publié en 1853, il croit, dit-il, avoir trouvé un rapport entre le pouvoir magnétique et le pouvoir réfractif des corps ; la recherche de ce rapport est un des buts de notre travail et nous exposerons les raisonnements sur lesquels est basée son hypothèse.

Les forces magnétiques agissent sur les corps transparents et leur font acquérir le pouvoir circulaire magnétique. D'après de la Rive, ce n'est pas la consé-

quence d'une altération dans la constitution moléculaire des corps, et il faut en chercher l'origine dans quelque autre modification qu'ils éprouvent sous son influence ; cette modification porterait sur l'éther qui enveloppe les particules des corps. Pour que l'éther éprouve l'action magnétique, il ne faut pas qu'il soit isolé comme dans le vide, mais il faut qu'il soit plus dense et plus élastique, ce qui résulte pour lui de la présence des molécules rapprochées.

Or, la polarisation magnétique est due à une action des forces magnétiques sur l'éther intermoléculaire, action qui ne se fait que par l'intermédiaire des particules et que lorsque l'éther est lui même à un certain état de densité, provenant de l'action exercée sur lui par les particules entre lesquelles il est logé. L'action est d'autant plus grande que la densité de l'éther intermoléculaire est plus forte. Cette densité ne dépend pas seulement du rapprochement des particules constituant le corps (c'est-à-dire de la densité du corps), mais elle dépend surtout de la nature de ces particules et de leur mode de groupement dans la combinaison qu'elles forment entre elles (ex. les corps isomères). D'ailleurs, plus un corps sera dense, plus les particules seront rapprochées, plus il y aura de centres qui agiront sur l'éther moléculaire ; mais la densité des corps n'est pas l'élément exclusif qui influe sur la densité de l'éther ; il en résulte que ce ne sont pas les corps les plus denses qui sont les plus réfringents et qui doivent éprouver la polarisation circulaire la plus considérable.

De quelques expériences peu nombreuses (1), de la

(1) Annales de chimie et de physique, 4e série, 1868, t. XV, p. 57.

Rive avait conclu que c'est dans les substances les plus réfringentes qu'on doit trouver et qu'on trouve de forts pouvoirs polarisants magnétiques, mais il fut obligé de reconnaître qu'il y a d'importantes exceptions.

Le magnétisme ne réagit pas de manière à modifier la constitution des corps, mais la nature et l'état physique de ceux-ci influe sur la grandeur du pouvoir magnétique; ainsi, une forte décharge électrique ou bien une action mécanique changent la grandeur du pouvoir magnéto-rotatoire et cela est dû à ce qu'en altérant la constitution moléculaire d'un corps, l'éther n'est plus uniformément distribué dans toutes les directions et ne réagit pas de la même manière.

Dans un second travail (1), la dernière publication sur cette matière, de la Rive cherchait notamment l'action de la chaleur sur les divers liquides soumis à l'expérience. A ce point de vue, il étudiait surtout l'acide sulfurique ; nous en dirons quelques mots en discutant les expériences que nous avons faites sur cet acide.

De la Rive avait commencé des études très intéressantes sur les pouvoirs magnéto-rotatoires de quelques liquides isomères, et il les aurait continuées, si la mort n'était venue le surprendre.

Travaux de Verdet sur la polarisation. — Verdet a fait sur ce sujet des études très approfondies ; de 1854 à 1863, il publia successivement quatre mémoires traitant de la polarisation magnétique. Dans les deux premiers mémoires, grâce à ses nouveaux modes opératoires et à l'extrême précision de son travail, il arriva à établir les lois suivant lesquelles les propriétés optiques déve-

(1) Annales de chimie et de physique, 4e série, 1871, t. XXII, p. 5.

loppées dans les corps transparents par l'action du magnétisme varient avec la grandeur et la direction de la force magnétique. Il se servait d'un électro-aimant de Ruhmkorff muni de deux armatures en fer doux ; de cette façon, l'espace entre les armatures devient un champ magnétique uniforme. De l'ensemble de ses expériences (1), il est arrivé à conclure à une proportionnalité de la rotation et de l'action magnétique. Citons la loi, telle que l'auteur l'a formulée : « le pouvoir rotatoire développé par l'action d'un centre magnétique dans une tranche infiniment mince d'une substance monoréfringente varie proportionnellement à l'action magnétique, c'est-à-dire, en raison directe de la quantité de magnétisme accumulée en ce centre et en raison inverse du carré de la distance ». Cette loi concorde avec celle de Wiedemann, mais elle est en contradiction avec les lois formulées par Bertin ; Verdet a expliqué les causes de cette contradiction. La loi de Verdet est applicable aux rotations magnétiques négatives du plan de polarisation produites par des corps magnétiques, par exemple : les sels de fer.

Dans le deuxième mémoire (2), il a déterminé d'une manière générale ce qui se passe lorsqu'on fait varier l'angle que forme la direction du rayon lumineux et la direction de l'action magnétique. Faraday, nous l'avons déjà dit, avait montré que chaque corps fait tourner d'un certain angle le plan de polarisation d'un rayon lumineux, lorsque la direction de ce dernier est parallèle à celle de l'action magnétique ; Verdet a prouvé que la rotation décroît très régulièrement lorsqu'on fait

(1) *Annales de chimie et physique*, 3e série, t. XLI, p. 370, 1854).
(2) *Annales de chimie et physique*, 3e série, t. XLIII, p. 37.

varier l'angle de 0° à 90° et s'annule pour un angle de 90°. Il a fait des mesures exactes relatives au décroissement des rotations et il a trouvé que la rotation du plan de polarisation d'un rayon de lumière est proportionnelle au cosinus de l'angle compris entre la direction du rayon et celle de l'action magnétique.

En se basant sur la théorie bien connue de Fresnel, on peut supposer qu'un rayon de lumière polarisée tombant normalement sur une substance transparente soumise à l'influence magnétique, se transforme en deux rayons polarisés circulairement en sens contraire et qui se propagent avec des vitesses inégales V et V' ; on peut dire alors que l'expression $\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V'}\right)$ varie proportionnellement au cosinus de l'angle compris entre la direction du rayon et celle de l'action magnétique.

Verdet s'occupa aussi de l'influence exercée par la nature des corps transparents sur le pouvoir polarisant magnétique (1) : dans ce but, il mesura, dans des circonstances comparables, les rotations magnétiques produites par un très grand nombre de corps de nature très diverse.

Il ne soumit à son étude que des liquides, parce que ce sont des corps bien définis et en général faciles à obtenir dans un état de grande pureté.

Nous devons à Verdet une hypothèse relative à la rotation produite par des dissolutions inégalement concentrées d'un même sel ; nous l'appliquerons à tous les corps étudiés dans le présent travail. Cette hypothèse constituera un des points importants de la pre-

(1) *Annales de chimie et physique*, 3e série, t. LII, p. 129, 1858).

mière partie de ce travail où nous exposerons en détail les calculs et les discussions.

Dans la seconde partie de notre thèse, nous discuterons également d'une manière plus détaillée les essais de Verdet destinés à découvrir une relation quelconque entre la rotation magnétique et l'indice de réfraction.

Ne trouvant aucune relation, Verdet abandonna l'hypothèse de la Rive. Il chercha alors si le pouvoir circulaire magnétique ne dépendait pas des propriétés magnétiques ou diamagnétiques des corps.

Il supposait que les corps transparents soumis au magnétisme exercent deux modes d'action sur la lumière polarisée : les uns une action positive, les autres une action négative. Selon lui, toutes les substances diamagnétiques, qui ne contiennent dans leur composition aucun métal magnétique, ont un pouvoir rotatoire positif ; l'eau, par exemple, a une rotation positive. Verdet appelle ce pouvoir rotatoire « positif », parce que le plan de polarisation est tourné dans le sens où l'électricité positive parcourt le fil conducteur de l'électro-aimant ou de la bobine.

Mais il n'en est pas ainsi pour les substances qui renferment un métal magnétique. Verdet subdivise les métaux magnétiques en trois groupes. Dans un de ces groupes entrent tous les composés du fer et ils ont une rotation magnétique négative, exception faite du cyanoferrure, où les propriétés du fer sont marquées ; à côté du fer, on doit placer le titane, le cérium, le lanthane et probablement aussi le chrome et l'uranium. Les pouvoirs rotatoires de tous les composés du nickel sont positifs ; dans ce groupe, on peut placer encore le cobalt et le molybdène. Le manganèse représente le type du troisième groupe qui est comme

intermédiaire entre les deux autres, car ses composés ont un pouvoir magnétique tantôt positif, tantôt négatif.

Il en résulte donc que le sens positif ou négatif de la rotation magnétique ne dépend pas de la grandeur de la puissance magnétique des corps, car alors le fer et le nickel, les métaux les plus fortement magnétiques, ne seraient pas le type de deux classes opposées ; le sens, d'après Verdet, paraît être indépendant encore de toute analogie chimique ou de n'importe quelle propriété des corps.

Les dernières recherches de Verdet (1) portent sur la dispersion des plans de polarisation des rayons de diverses couleurs. Il relie la rotation magnétique à la longueur des ondulations lumineuses. Verdet a trouvé, en opérant sur des rayons de diverses couleurs, que cette rotation suit approximativement la loi de la raison réciproque des carrés des longueurs d'onde. Il existe toujours une différence entre l'observation et la loi approximative et qui augmente d'autant plus que la substance transparente a un plus grand pouvoir dispersif, sans qu'il y ait un rapport constant entre cette différence et la dispersion.

En outre, Verdet essaya de trouver l'équation différentielle des mouvements vibratoires de l'éther renfermé dans un corps transparent isotrophe soumis à l'action des forces magnétiques ; il suivit la méthode d'Airy.

Au contraire de Verdet, H. Becquerel (2) tâche de démontrer que la rotation du plan de polarisation d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée est

(1) Annales de ch. phys., 3e série, t. LXIX, p. 415, 1863.

(2) Annales de ch. phys., 5e série, t. XII, p. 5, 1877.

proportionnelle à la fonction $n^2 (n^2 - 1)$ de l'indice de réfraction correspondant et proportionnelle aussi à une fonction, encore inconnue, du magnétisme et diamagnétisme des corps. Dans le phénomène de la rotation magnétique, les molécules des corps interviennent par une action propre magnétique et chimique.

H. Becquerel pense que la polarisation magnétique est dûe à une différence entre l'action magnétique exercée sur l'éther intermoléculaire des corps et le magnétisme développé dans les molécules ; suivant que l'une ou l'autre action prédomine, la rotation observée est positive ou négative. Les molécules réagissent les unes sur les autres. Il se peut que l'action des molécules sur un point intérieur soit augmentée sans que l'attraction sur un point extérieur très éloigné soit accrue dans la même proportion. Cela est dû, suivant H. Becquerel, à ce que cette action des molécules est proportionnelle à la « quantité du magnétisme non dissimulée par les molécules voisines » et c'est pour cette raison qu'il ne faut pas prendre la proportionalité de rotation magnétique et l'attraction ou la répulsion magnétique des corps pour prouver ces suppositions.

Or Becquerel dit que la rotation du plan de polarisation de la lumière traversant un corps quelconque transparent, soumis à l'action d'un aimant, est en fonction du magnétisme qui se développe par influence dans les molécules de ces corps ; mais il fait « une distinction entre le magnétisme spécifique des corps (c'est ce qu'on appelle attraction ou répulsion magnétique) et le magnétisme moléculaire qui peut se développer dans les molécules ». Verdet n'avait pas fait cette distinction.

L'étude des composés des métaux magnétiques a fait croire à Becquerel que la nature des corps intervient directement dans le phénomène de la polarisation magnétique : les divers éléments qui constituent une molécule complexe peuvent agir dans le phénomène magnéto-rotatoire indépendamment les uns les autres.

Henri Becquerel, Kundt, Bichat et M. Rœntgen ont déterminé la rotation des vapeurs et des gaz. Tous les gaz ont une rotation magnétique positive. Lorsqu'un corps passe de l'état liquide à l'état gazeux, la rotation magnétique diminue beaucoup plus vite que la densité.

Tous les auteurs dont nous avons parlé, surtout de la Rive, Verdet et H. Becquerel, ont plus ou moins envisagé la polarisation de la même manière que nous; ils ont traité la question en physiciens, n'attachant en somme au point de vue purement chimique qu'une importance secondaire.

C'est aux travaux nombreux et importants de Perkin que nous sommes redevables de la plupart des données qui intéressent le chimiste. On les trouve résumées dans la monographie de Schœnrock (1), et pour les corps aromatiques dans Zeit. Physick Ch., t. XXI, p. 451 à 480, 1896.

(1) Nous désignons par monographie de Schœnrock : Graham-Otto Lehrbuch der Chemie, premier volume, troisième partie, p. 793 à 866, 1898.

PREMIÈRE PARTIE

LE POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

La rotation du plan de polarisation d'un rayon polarisé, produite par une épaisseur connue d'une substance transparente soumise à une action magnétique d'une grandeur connue, est une constante physique au même titre que l'indice de réfraction ou la dispersion. Verdet lui a donné le nom de « pouvoir rotatoire magnétique ». Nous avons mesuré ce pouvoir magnétique de différents corps, qui ont été étudiés sous la forme de dissolutions inégalement concentrées. Pour chaque dissolution, nous avons déterminé la concentration, la densité, l'angle de polarisation magnétique et l'indice de réfraction.

Concentration des dissolutions

Nous désignons par p la concentration de la dissolu-

tion. On doit entendre par là la quantité du corps anhydre contenue dans 100 gr. de solution. La valeur de p a été obtenue en pesant à l'aide de balances précises la quantité de chacun des corps composants. Dans le cas où il nous a été impossible de le faire, nous déterminions p par des dosages pondéraux.

Nous certifions exacte la troisième décimale des valeurs données pour les concentrations.

Densité des dissolutions

Les mesures des densités $d_4^{25°}$ comptent parmi les plus exactes, car les nombres donnés sont la moyenne des valeurs différant au plus de cinq unités à la quatrième décimale.

Les densités ont été prises avec un pycnomètre de 10 cc. environ et ont été rapportées à l'eau à 4° et au vide. Elles ont été prises à la température de 25°, constante de 0°1 près ; dans ce but, nous nous servions d'un petit thermostat de laboratoire.

Détermination de l'angle de polarisation magnétique

L'appareil que nous avons employé est un polarimètre spécial construit par M. Jobin sur les indications de M. P.-Th. Muller. Il a sur l'électro-aimant habituel l'avantage de donner un champ magnétique très constant et d'une force plus grande pour un courant de même intensité.

Pour tous renseignements détaillés sur sa construction et son expérimentation, nous renvoyons à la thèse récente de M. J. Thouvenot (Nancy, juin 1910) intitulée : « Contribution à l'étude de la polarisation rotatoire magnétique ».

Nous dirons seulement que cet appareil est un polarimètre de Laurent, dans lequel on a intercalé, entre le polariseur et l'analyseur, une bobine percée, suivant son axe, d'une ouverture cylindrique ; cette bobine peut fournir un champ magnétique d'une grande intensité.

Nous y faisions passer un courant de 10 ampères mesuré au moyen d'un ampèremètre de précision de Chauvin et Arnoux ; il est muni d'un shunt magnétique permettant de corriger les différences dues aux variations de la température. Le champ magnétique demeure constant pour une même section de la bobine, mais diminue du centre vers les extrêmités. Afin d'éviter toute erreur provenant de ce chef, nous poussions le tube long de 20 centimètres et contenant le liquide à examiner, à l'aide d'une règle de longueur constante, de telle sorte qu'il occupât toujours rigoureusement la même position vers le centre de la bobine.

Cherchons l'intensité moyenne H du champ magnétique pour un courant de 10 ampères à l'endroit où nous poussions notre tube (1).

Nous avons déterminé très exactement la rotation de l'eau à 25° (exprimée en degrés et décimales).

Rotation corrigée de l'eau :

$$\alpha = 4{,}864.$$

Nous avons donc

$$4{,}864 \times 60 = 0{,}01308 \times 20 \times H$$

(1) Rodger et Watson (*Zeit. Physick Ch.*, 1896, t. XIX, p. 361) ont déterminé très exactement la rotation de l'eau en valeur absolue, ils ont trouvé pour la constante de Verdet γ.

$\gamma = 0{,}01308$, à la température de 25°. On désigne sous ce nom la rotation, exprimée en minute d'angle, d'une colonne d'eau longue de un centimètre, placée dans un champ d'intensité 1.

d'où

$$H = 1115 \text{ gauss.}$$

Le voltage aux bornes de la bobine est en général de 182 volts, mais il monte après deux séries d'expériences.

Le tube polarimétrique que portait la solution à examiner a toujours été le même : long de 20 cm., il est recouvert intérieurement d'une gaine de platine ; il est entouré extérieurement d'une double enveloppe en laiton où circule l'eau venant d'un thermostat et destinée à maintenir la température du tube polarimétrique à 25°.

Toutes nos lectures ont été faites à une température qui variait entre 24°5 et 25°5 ; cette petite variation, comme de la Rive l'a démontré, a une influence négligeable sur la rotation magnétique du liquide.

Les deux extrémités du tube étaient fermées pendant l'expérience par des opercules en verre assez épais, exerçant sous l'influence du magnétisme une action sensible sur la lumière polarisée et s'ajoutant à l'action que nous mesurions pour le liquide et dont il fallait tenir compte. A cet effet, naus avons mesuré la rotation propre des opercules, en faisant des lectures avec le tube porte-solution vide.

On voit par les nombres qui suivent qu'une moyenne de 180 lectures faites en 15 séries d'expériences nous donne pour la rotation des opercules :

$$\alpha = 0{,}204.$$

	Temp. du tube porte-solution	Temp. du shunt magnétique	Moy. de 12 lect.
Le 28 novembre 1909	25°	13°	0°195
Le 29 — —	24,8	14	0,193
Le 30 — —	25,1	14	0,182
Le 30 — —	25	15	0,240
Le 1er décembre —	24,9	16	0,203
Le 2 — —	21,8	16	0,216
Le 3 — —	25	16	0,209
Le 4 — —	25	16	0,199
Le 6 — —	24,7	16	0,182
Le 7 — —	25,7	14	0,209
Le 8 — —	25	14	0,199
Le 9 — —	25,2	15	0,212
Le 10 — —	25	14	0,196
Le 17 — —	25,1	13	0,190
Le 31 janvier 1910	24,8	11	0,205
		Moyenne :	0,204

Pour éviter les erreurs qu'auraient pu produire le déplacement du zéro de l'appareil, nous faisions circuler le courant dans la bobine suivant deux sens et la rotation magnétique de la lumière polarisée avait lieu ainsi alternativement à droite et à gauche. Nous avons pris la moyenne des lectures faites à droite et la moyenne des lectures faites à gauche et la moitié de leur somme nous a donné l'angle de polarisation lu, exprimé en degré et en minutes. Pour pouvoir l'introduire dans les différents calculs, on transforme les minutes en centième parties du degré et on retranche de sa valeur la rotation des opercules.

C'est ainsi que nous avons obtenu les valeurs de α figurant dans les tableaux qui vont suivre et qui sont les véritables valeurs de l'angle de polarisation de la

ligueur étudiée. Elles sont rapportées à la même température (25°), à la même épaisseur de matière traversée par la lumière polarisée (20 cm), à la même intensité de champ magnétique et à la même raie D du sodium (cette raie était produite par du chlorure de sodium pur et fondu placé dans la flamme d'un brûleur).

Les nombres donnés pour la polarisation magnétique des solutions de LiCl, KCl, NaCl, NH_4NO_3, HCl, H_2SO_4, sont les moyennes de 36 lectures faites en 3 séries d'expériences ; dans le cas où les moyennes étaient presque les mêmes, nous nous sommes contentée de deux séries d'expériences (24 lectures). Pour les solutions d'acide acétique nous avons fait 48 lectures. Plus tard, pour les mélanges organiques, en raison de l'habileté que nous avions acquise, la précision de nos mesures s'étant accrue, nous avons fait 48 lectures (en 3 séries) ; mais, dans certains cas, lorsque les moyennes étaient bonnes, chose assez fréquente, nous nous sommes contentée de 36 lectures. Quand il était nécessaire de prendre très exactement la rotation magnétique comme, par exemple, pour l'alcool absolu, l'aniline pure, le benzène pur, etc., nous avons augmenté le nombre des séries d'expériences (nous en dirons quelques mots en parlant de chacun de ces corps).

Nous pouvons affirmer que la première décimale des valeurs de α est tout à fait exacte ; grâce au nombre assez grand des lectures, nous espérons avoir éliminé l'erreur de la deuxième décimale et nous pensons avoir la troisième décimale à quelques unités près.

Rotation magnétique de l'eau

Certains auteurs rapportent les rotations de substances étudiées à celle du sulfure de carbone, car ce corps est

doué d'un grand pouvoir magnétique. Nous avons suivi la manière de calculer de Verdet et, comme lui, nous avons rapporté les rotations à celle de l'eau distillée.

Il fallait donc déterminer avec grand soin la rotation magnétique de l'eau. Dans ce but, nous avons employé l'eau distillée de l'Institut chimique que des essais préliminaires ont prouvée exempte d'ions, de chlore ou de calcium.

Nous allons indiquer les moyennes d'un assez grand nombre de séries d'expériences; chaque série comprend 12 lectures. (Les mesures de la rotation magnétique de l'eau et des opercules étaient faites en collaboration avec M. Varin).

Jusqu'au 30 novembre, nous avons fait 5 séries de mesures, dont nous donnerons la moyenne 5,102.

	Temp. du tube	Temp. du shunt magnétique	Moy. de 12 lect.
Jusqu'au 30 nov. 1909	25°	15	5,102
Le 30 novembre —	25,1	16	5,071
Le 1er décembre —	24,9	16	5,093
Le 2 — —	25	16	5,073
Le 3 — —	25	15	5,053
Le 4 — —	24,9	17	5,055
Le 6 — —	25,4	17	5,064
Le 7 — —	25	16	5,066
Le 8 — —	25,5	14	5,046
Le 9 — —	24,7	16	5,064
Le 10 — —	25,3	14	5,076
Le 18 — —	25	11	5,061
Le 31 janvier 1910	24,8	10	5,039
Le 1er février —	25,5	15	5,043
Le 28 — —	25,4	16	5,068
Moyenne :	25°	Moyenne :	5,068

α moyenne = 5,068.

Rotation de l'eau corrigée des opercules

α net = 4,864.

D'autres expériences exécutées dans le courant de l'année n'ont pas été comprises dans la moyenne que nous avons trouvée pour l'eau ; elle ont été faites surtout pour contrôler l'appareil ; d'ailleurs elles se maintenaient dans les limites des lectures que nous avons données plus haut et n'auraient pas changé leur valeur moyenne.

Hypothèse de Verdet ; son application

Verdet s'était occupé de la polarisation des solutions d'un même sel à différentes concentrations. Il supposait, que dans une dissolution, le corps dissous et le dissolvant agissent sur la lumière indépendamment l'un de l'autre et que la rotation observée est la somme des rotations individuelles de chacun des corps qu'elle contient. Il avait remarqué que les sels, qui en se dissolvant dans l'eau donnent à leurs dissolutions un grand pouvoir rotatoire magnétique, se comportent de la même manière, lorsqu'ils sont dissous dans un autre dissolvant comme, par exemple, de l'alcool.

En prenant en considération la concentration de la dissolution et sa densité, Verdet trouva que « l'action magnétique du sel dissous est proportionnelle à la quantité de sel contenue dans l'unité de volume de dissolution ». Verdet (1) s'exprime ainsi : « lorsqu'un sel se dissout dans l'eau, l'eau et le sel apportent chacun dans la dissolution leur pouvoir rotatoire magnétique spécial, et la rotation produite par la dissolution

(1) *Annales de chimie physique*, 3e série, t. LII, p. 129, 1858.

est la somme des rotations individuelles dues aux molécules de l'une et de l'autre substance ».

Il avait déduit cette règle des observations faites sur des solutions des différents sels et il supposait, sans l'avoir prouvé par des expériences, que cette loi pouvait s'appliquer aux mélanges de liquides n'ayant pas d'action chimique l'un sur l'autre.

Dans quelques-uns des tableaux qu'on rencontrera plus loin, nous avons donné les grandeurs des rotations spécifiques s et celles des rotations moléculaires m des corps dissous. Leur calcul a été basé sur la loi de Verdet que nous venons de citer.

Ainsi soient :

α_x — la rotation inconnue que produirait le corps dissous à 25°, s'il était pur, isolé et maintenu liquide dans le même état moléculaire qu'en dissolution ;

d_x — la densité inconnue de ce même corps dans les conditions ci-dessus ;

α — la rotation de la dissolution à 25° ;

α_0 — la rotation de l'eau à 25° ($\alpha_0 = 4{,}864$).

d — la densité de la solution à 25°, rapportée à l'eau à 4° et au vide ;

d_0 — la densité de l'eau à 25°, rapportée au vide ($d_0 = 0{,}99707$) ;

p — le nombre de grammes de substance dissoute dans 100 grammes de solution ;

l — le nombre de grammes de substance dissoute dans un centimètre cube de solution

$$l = \frac{p\,d}{100}$$

l_0 — le nombre de grammes d'eau dans un centimètre cube de la solution, tiré de la relation :

$$l_0 = d - l.$$

D'après la loi de Verdet, on peut écrire :

$$\alpha = \frac{\alpha_o}{d_o} l_o + \frac{\alpha_x}{d_x} l$$

On est conduit à poser :

$$\frac{\alpha_o}{d_o} = \frac{4{,}864}{0{,}99707} = s_o = 4{,}8784 = \text{const}$$

Par définition, on a pour la rotation spécifique relative :

$$s = \frac{\frac{\alpha_x}{d_x}}{\frac{\alpha_o}{d_o}} = \frac{\frac{\alpha_x}{d_x}}{s_o}$$

$$\text{d'où } \frac{\alpha_x}{d_x} = s\, s_o$$

L'expression de Verdet prend la forme :

$$\alpha = s_o\, l_o + s\, s_o\, l$$

d'où la rotation spécifique s :

$$s = \frac{\alpha - s_o\, l_o}{s_o\, l} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

De la formule (1), on peut arriver à l'expression qui permet de calculer la rotation spécifique d'un corps pur. Dans ce cas

$$l = d$$

$$l_o = 0$$

$$s = \frac{\alpha\, d_o}{\alpha_o\, d} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Il est démontré que, dans certains cas, la formule de Verdet fournit de bons résultats ; mais, dans d'autres, elle donne des écarts considérables dont on n'a pas encore expliqué la cause. Dans le cas où nous l'avons appliquée, nous avons eu toujours des résultats satisfaisants.

Nous avons calculé aussi la rotation moléculaire m :

c'est la rotation spécifique déduite d'une des formules précédentes [formule (1) ou (2)], multipliée par le poids moléculaire M du corps anhydre et rapportée à celui de l'eau :

$$m = \frac{s \times M}{18{,}016} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Différentes formules discutées

Nous nous sommes proposée de rechercher si la polarisation magnétique est un phénomène qui se rapporte à la masse du corps dans l'unité de poids de la dissolution, ou à la masse du corps dans l'unité de volume de la dissolution, ou bien si c'est un phénomène dépendant du nombre des molécules. Pour tâcher d'élucider la question, nous avons essayé successivement trois formules.

1) *Formule en poids.* — On suppose que la rotation observée est la somme des rotations produites par la quantité de l'un et de l'autre corps contenue dans cent grammes de dissolution.

La dissolution contient p_1 grammes de l'un des corps dont la densité est d_1, la rotation magnétique à l'état pur α_1 ; soient p_2, d_2 et α_2 le poids, la densité et la rotation magnétique de l'autre corps mélangé avec le premier, de telle sorte que

$$p_1 + p_2 = 100$$

Soit α — l'angle de polarisation magnétique de la dissolution (ou bien du mélange). Alors, on peut poser :

$$\alpha = \alpha_1 \frac{p_1}{100} + \alpha_2 \frac{p_2}{100} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Cette formule peut être calculée d'une manière symétrique, comme nous l'avons fait pour tous les

mélanges des liquides organiques ; car alors on connaît par l'expérience les angles de polarisation α_1 et α_2 de chacun des corps purs.

Pour pouvoir tirer une conclusion des résultats de chacune des solutions employées, nous avons cherché l'erreur relative commise.

Des calculs non symétriques ont été faits pour les dissolutions aqueuses, car alors on ne connaît que la rotation α_2 de l'eau. Nous avons cherché la rotation magnétique α_1, des corps anhydres déduits de leurs dissolutions à différentes concentrations et nous avons calculé l'erreur relative par rapport à leur moyenne.

C'est cette formule en poids (4) qui fut le mieux vérifiée par l'expérience chez les solutions aqueuses et qui nous servit pour appuyer et démontrer une loi découlant de leur étude.

2° *Formule en volume.* — Ses calculs sont basés sur l'hypothèse de Verdet. Rappelons-les : Verdet admet que la rotation produite par une solution est proportionnelle au poids de chacun des corps contenus dans l'unité de volume de la solution. En prenant en considération les densités, on peut exprimer l'hypothèse de Verdet de la manière suivante :

$$\alpha = \rho_1 C_1 \left(\frac{\frac{p_1}{100}}{d}\right) + \rho_2 C_2 \left(\frac{\frac{p_2}{100}}{d}\right) \ldots . \quad (5)$$

α et d représentent la rotation et la densité de la solution.

ρ_1 et d_1 sont la rotation magnétique spécifique et la densité du corps qui entre dans la solution en poids p_1,

ρ_2 et d_2 — les mêmes données pour l'autre corps qui entre dans la solution en poids p_2.

Comme plus haut :

$$p_1 + p_2 = 100$$

C_1 et C_2 sont des constantes de proportionnalité. Cherchons leur valeur :

Posons $p_2 = 0$, $p_1 = 100$.

Alors, $d = d_1$

$$\rho_1 = \rho_1 C_1 d_1$$

d'où :

$$C_1 = \frac{1}{d_1}$$

De même, en posant $p_1 = 0$, on trouvera :

$$C_2 = \frac{1}{d_2}$$

Remplaçons les valeurs de C_1 et C_2 dans l'expression (5).

Nous savons par définition que la rotation spécifique absolue ρ, c'est la rotation magnétique rapportée à la densité

$$\rho = \frac{\alpha}{d}$$

La règle (5) de Verdet prend la forme définitive :

$$\alpha = \frac{\alpha_1 p_1 d}{100 d_1} + \frac{\alpha_2 p_2 d}{100 d_2} \ldots\ldots (6)$$

Cette expression peut être calculée d'une manière symétrique.

Lorsqu'on doit mener les calculs d'une manière non symétrique (ce que nous avons fait pour les dissolutions aqueuses), l'expression (6) est employée sous la forme de

$$\alpha = \frac{\alpha_0 (100 - p) d}{d_0 100} + \rho_2 \frac{p d}{100} \ldots\ldots (7)$$

ρ_2 est la rotation spécifique absolue du corps pur, anhydre dissous en poids p.

α_0 et d_0 sont la rotation magnétique et la densité de

l'eau qui entre dans la dissolution en poids $(100 - p)$.

d est, comme précédemment, la densité de la dissolution.

α — la rotation magnétique de la dissolution.

Nous avons rapporté l'erreur commise à la moyenne (ρ_m) des rotations spécifiques calculées.

Suivant les cas, nous avons fait le calcul de l'une [formule (6)] ou de l'autre façon [formule (7)].

3. *Calcul en molécules.* — Lorsqu'un rayon de lumière polarisée traverse une solution soumise aux actions magnétiques, il rencontre un nombre de molécules

$$\frac{p_1}{M_1} + \frac{p_2}{M_2}$$

de chacun des corps constituant la dissolution. Donc la rotation magnétique observée se produit par les molécules de la façon :

$$\alpha = \frac{\alpha_1 \frac{p_1}{M_1}}{\frac{p_1}{M_1} + \frac{p_2}{M_2}} + \frac{\alpha_2 \frac{p_2}{M_2}}{\frac{p_1}{M_1} + \frac{p_2}{M_2}} \quad \ldots \quad (8)$$

M_1 est le poids moléculaire du corps qui entre dans la solution en poids p_1 ;

M_2 est le poids moléculaire du corps qui y entre en poids p_2.

Comme précédemment

$$p_1 + p_2 = 100$$

α_1 et α_2 ont le même sens que précédemment.

Cette formule a été calculée d'une manière symétrique. La même formule calculée non symétriquement se présente sous la forme :

$$\alpha_2 = \frac{p}{M}\left[\alpha\left(\frac{p}{M} + \frac{(100 - p)}{M_1}\right) - \alpha_0 \frac{(100 - p)}{M_1}\right] \quad (9)$$

α_2 est la rotation magnétique du corps pur anhydre. Les autres lettres ont la même signification que précédemment.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les corps que nous avons soumis à l'expérience appartiennent à différentes classes chimiques.

Ils ont déjà été l'objet de mesures de Perkin et d'autres auteurs qui ne se sont placés qu'au seul point de vue de la rotation magnétique (voir Schœnrock, *Monographie*, p. 801 à 866).

Notre travail ayant pour but essentiel de comparer la réfraction et le pouvoir magnétique des diverses solutions du même corps, nous avons cru devoir déterminer l'indice de réfraction et l'angle de polarisation sur le même échantillon.

Nos mesures sont d'accord avec celles de nos prédécesseurs autant que les différences de température et les extrapolations permettent d'établir la comparaison.

Chlorure de lithium
Li Cl

Nous avons choisi le chlorure de lithium à cause de sa grande solubilité. Le sel (de Heen) a été analysé ; comme les résultats d'analyse étaient faibles, nous avons été obligée de recristalliser la substance, avant de l'employer dans les mesures.

Elle était dissoute dans de l'eau, filtrée à chaud et extraite par une cristallisation troublée. Les solutions faites avec le sel ainsi préparé sont limpides et incolores, elles sont neutres à la phénolphtaléine et à l'hélianthine.

Analyse de Li Cl cristallisé. — Le chlorure de lithium cristallisé ne laisse aucun résidu insoluble dans l'alcool absolu.

Le sel étant très hygrométrique, presque impossible à peser, les analyses ont été faites sur des dissolutions. Pour une même solution, il a été fait des analyses de Li et des analyses de Cl.

Analyse de lithium. — Le Li était dosé à l'état de sulfate : dans un creuset de platine, nous avons traité un poids connu de solution de Li Cl par de l'acide sulfurique pur et concentré. Le sulfate de lithium ainsi obtenu était chauffé au bec Meker jusqu'à poids constant. Remarquons, en passant, que $Li_2 SO_4$ obtenu est basique : sa solution rougit la phénolphtaléine). Nous avons trouvé que, dans 100 gr. de la solution, on a 6.047 gr. de Li.

Dosage du chlore. — Par la méthode Charpentier-Volhard, nous avons trouvé que, dans 100 gr. de solution de Li Cl employée, on a 30.227 gr. de chlore.

Si on fait le rapport des valeurs de Li et de Cl trouvées par les dosages, on a :

$$\frac{Cl}{Li} = 4.998.$$

Ce rapport est très voisin du rapport théorique :

$$\frac{Cl}{Li} = 5.066.$$

Donc, le sel cristallisé, employé dans nos mesures d'après les analyses, peut être considéré comme tout à fait pur.

Solubilité de Li Cl

Possédant le sel pur, nous en avons profité pour déterminer sa solubilité à 25°. Nous sommes partie

d'une solution aqueuse sursaturée de Li Cl qui était introduite dans un flacon à bouchon bien rodé à l'émeri. Le bouchon était enduit de paraffine et recouvert d'une feuille de caoutchouc solidement ligaturée au goulot. Nous avons agité le flacon pendant 24 heures dans le grand thermostat du laboratoire à la température de 25° (constante à 0°1). Après avoir laissé déposer l'excès du corps solide, nous avons siphoné le liquide clair et l'avons recueilli dans un vase taré avant et après le prélèvement. Un poids connu de la solution recueillie a été ensuite dilué à un volume connu et titré au nitrate d'argent décimé.

Nous avons trouvé qu'à 25°, on peut dissoudre 44,8 gr. Li Cl dans 100 gr. de dissolution, ce qui correspond à la composition LiCl... H_2O. (La phase solide, d'après Kremers, est de LiCl H_2O).

Kremers (1) avait déterminé la solubilité, mais seulement à 20° et 40° (interpolé). En interpolant, nous trouvons pour une température de 25°, qu'on peut dissoudre 45 gr. LiCl.

Or, la solubilité ainsi obtenue concorde avec les déterminations de Kremers et nous avons jugé l'essai concluant, Nous avons préparé les diverses liqueurs employées dans nos expériences en partant de la solution concentrée.

Préparation des différentes concentrations

Au début, nous avions essayé de préparer les diverses concentrations nécessaires en pesant le LiCl séché jusqu'à poids constant sous des cloches à vide, mais il fallait sécher une assez grande quantité de sel ;

(1) Tables de Landolt Bœrnstein, 1905, p. 547.

en outre, le sel attire avec une grande avidité l'humidité de l'air.

Nous avons donc préféré déterminer pour chacune des concentrations la quantité de corps dissous dans 100 gr. de solution, non en pesant le sel, mais en dosant le chlore à l'état de AgCl par le procédé Charpentier-Volhard.

Dans ce but, nous avons pris de très grands soins pour préparer des liqueurs titrées de $AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ KSCN $\frac{N}{10}$ et un mélange de HNO_3 et $Fe_2(SO_4)_3$. La liqueur de $AgNO_3$ $\frac{N}{10}$ était très soigneusemenr préparée en partant du chlorure de sodium cristallisé et privé de son eau hygroscopique. Elle correspondait exactement au même volume de KSCN. L'erreur commise dans chacune des analyses faites sur les dissolutions ne dépasse pas 1 %.

C'est de cette manière que sont obtenues les valeurs de p dans les tableaux de LiCl qui suivront plus loin. Remarquons cependant que pour les concentrations de 29 % et 36 %, p était déduit autrement. Pour chacune de ces deux concentrations, nous avons fait les analyses de Li et de Cl. Nous avons calculé p d'après le dosage de Cl (soit $p = a$) ; nous avons calculé p pour la même solution d'après le dosage de Li (soit $p = b$). Nous accordions un plus grand poids au dosage de Cl et nous calculions la concentrations définitive d'après l'expression :

$$p = \frac{2\,a + b}{3}$$

Discussion du tableau général de LiCl

Tableau n° 1

Chlorure de lithium

p	$d_{4°}^{25°}$	α	s	m
10,677	1,0623	5,778	2,076	4,894
21,102	1,1373	6,841	2,109	4,958
29,443	1,1818	7,447	1,991	4,691
31,504	1,2044	7,694	1,982	4,672
36,356	1,2285	8,014	1,928	4,543
40,755	1,2729	8,457	1,888	4,449
43,328	1,2894	8,635	1,860	4,384

Nous allons commencer par étudier les variations de α, l'angle de la polarisation rotatoire magnétique des différentes solutions de LiCl en fonction de leurs concentrations p. La méthode graphique permet de suivre d'une façon simple ces variations. Nous avons pris comme variable fondamentale p et comme fonction de p — l'angle α.

$$\alpha = f(p)$$

Sur deux axes de coordonnées rectangulaires, nous portons en abcisses les valeurs de p et en ordonnées les valeurs correspondantes de α. A chaque concentration correspond ainsi un point du plan. En examinant les points obtenus, on constate qu'ils s'arrangent assez bien sur une ligne droite.

Pour démontrer qu'en effet les points nous donnent une ligne droite et pour préciser la marche de celle-ci, nous la définirons mathématiquement par son équation. Nous avons pris 6 points et nous avons appliqué la méthode très précise des moindre carrés (1). Les cal-

(1) La méthode des moindres carrés consiste à choisir une droite de manière que la somme des carrés des différences entre les valeurs calculées d'après le polynome choisi et les valeurs

culs par ce procédé sont très longs ; pour pouvoir compter sur les résultats, il faut employer constamment 7 décimales de logarithmes. Nous avons obtenu pour $\alpha = f(p)$ la relation linéaire

$$\alpha = 0{,}0878\, p + 4.859 \qquad \ldots\ (I)$$

Supposons que $p = 0$, c'est-à-dire qu'on a de l'eau pure.

Alors

$$\alpha = 4{,}859 = \alpha_0$$

La valeur de la rotation de l'eau calculée par cette équation diffère extrêmement peu de la valeur trouvée expérimentalement. $\alpha_0 = 4{,}864$.

Or, des mesures faites sur des dissolutions de LiCl, inégalement concentrées, on peut déduire exactement la rotation de l'eau.

---

données par l'observation soit la plus petite possible. Pour avoir une droite qui passe bien entre les points expérimentaux, nous avons appliqué cette méthode, quoique sa grande précision ne corresponde pas à la précision de nos mesures, surtout à l'exactitude des mesures de α qui ne sont certifiées, comme nous l'avons dit, que pour 2 ou 3 unités de la troisième décimale.

Nous avons 6 points expérimentaux. Nous posons :

$$(p_1 x + y - \alpha_1) = \varepsilon_1$$
$$(p_2 x + y - \alpha_2) = \varepsilon_2$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$(p_6 x + y - \alpha_6) = \varepsilon_6$$

Nous déterminons x et y, de telle sorte que la somme :

$$\Sigma = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2 \ldots\ldots \varepsilon_6^2$$

soit minimum. On a :

$$\Sigma = (p_1 x + y - \alpha_1)^2 + (p_2 x + y - \alpha_2)^2 \ldots (p_6 x + y - \alpha_6)^2 = \text{minimum}.$$

Nous n'avons donc qu'à égaler à zéro la dérivée partielle de Σ par rapport à x et la dérivée par rapport à y et nous tombons ainsi sur les deux équations à deux inconnues :

$$x\, \Sigma\, p^2 + y\, \Sigma\, p - \Sigma\, p\, \alpha = 0$$
$$x\, \Sigma\, p + 6\, y - \Sigma\, \alpha = 0$$

Leur résolution nous donnera l'expression d'une droite :

$$\alpha = a\, p + b$$

L'équation (I) représente la droite qui passe le mieux entre les points expérimentaux et qui s'en écarte très peu comme le montre l'erreur relative pour cent suivante. A savoir que l'erreur relative % a été déduite de la manière :

$$\varepsilon\ \% = \frac{\alpha - \alpha_c}{\alpha} 100$$

α est l'angle de polarisation trouvé par l'expérience ; α_c — est l'angle calculé par l'équation linéaire I.

p	α	α_c	$\pm \varepsilon$ %
10,677	5,778	5,797	— 0,33
21,102	6,841	6,713	+ 1,87
29,443	7,447	7,445	+ 0,03
31,504	7,694	7,626	+ 0,88
36,356	8,014	8,052	— 0,85
40,755	8,457	8,439	+ 0,21
43,328	8,635	8,664	— 0,33

Or, puisque la relation entre α et p est une expression du premier degré, on peut en déduire la conclusion simple : l'angle de polarisation rotatoire magnétique du chlorure de lithium, en dissolution dans de l'eau, est une fonction linéaire de la quantité du sel contenue dans 100 grammes de solution. Cette conclusion est vérifiée dans les limites où la solubilité de LiCl nous a permis de l'étudier.

La formule en poids s'applique très bien au chlorure de lithium : pour la rotation magnétique α_1 de la substance, nous obtenons une valeur presque constante dont la moyenne $\alpha_m = 13{,}61$.

L'erreur relative

$$\pm \varepsilon\ \% = \frac{\alpha_m - \alpha_1}{\alpha_m} 100$$

est faible (Cf. les nombres suivants)

p	α_1	$(\alpha_m - \alpha_1)$	$\pm \varepsilon$ %
10,677	13,42	+ 0,19	+ 1,4
21,102	13,82	— 0,21	— 1,6
29,443	13,64	— 0,03	— 0,2
31,504	13,85	— 0,24	— 1,8
36,353	13,53	+ 0,08	+ 0,6
40,755	13,67	— 0,06	— 0,4
43,328	13,57	+ 0,04	+ 0,3

S'il en est ainsi, on démontre facilement que α varie linéairement avec p.

On a en effet d'après la formule (4)

$$100\ \alpha = \alpha_1 p + \alpha_2 (100 - p)$$

avec $p_1 + p_2 = 100$

$$100\ \alpha = p\ (\alpha_1 - \alpha_2) + 100\ \alpha_2$$

$(\alpha_1 - \alpha_2)$ est une constante que nous pouvons appeler a ;

$100\ \alpha_2$ une constante que nous appellerons b.

Il en résulte :

$$\alpha = ap + b$$

Les bons résultats de la formule en poids ne font que confirmer la conclusion précédente concernant la proportionnalité de α et p.

Nous n'avons préparé que sept dilutions différentes de chlorure de lithium ; sa solubilité ne nous a pas permis d'en faire davantage. Tout d'abord nous nous sommes bornée à la concentration de 40 %, mais, afin de prouver nettement la variation de l'indice de réfraction (voir la deuxième partie), nous avons aussi préparé la concentration de 36 % et la concentration de 43 % proche de la limite de saturation.

La plus faible dissolution étudiée est celle où $p =$ 10,677. Remarquons qu'il est très difficile de mesurer les variations de la polarisation magnétique au-dessous

de 10 % : pour les faibles concentrations, l'erreur relative aux corps dissous devient très grande.

Nous avons déterminé avec grand soin la rotation magnétique de la solution a^1 10 %.

D'après le tableau général précédent, les densités des dissolutions de LiCl varient d'une manière très régulière avec la concentration : une construction graphique nous a montré que les densités sont proportionnelles à la concentration.

Le chlorure de lithium a un pouvoir rotatoire magnétique qui est plus fort que celui de l'eau ; et c'est pour cette raison que, pour ses dissolutions, on lit au polarimètre des angles de polarisations augmentant très régulièrement avec la concentration (nous l'avons dit, α est une fonction linéaire de la concentration).

La rotation spécifique est calculée par la formule de Verdet. Nous avons essayé de mettre les valeurs de s sur du papier quadrillé et nous avons trouvé que s diminue à peu près linéairement avec l'augmentation de p. Cette diminution dans la valeur de s avait été déjà remarquée par Schœnrock (1).

Ainsi, pour une dissolution de $p = 10{,}677$, $s = 2{,}076$ et la valeur de s diminue à

$$s = 1{,}860$$

pour la dissolution la plus concentrée (43 %).

Le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire, déduit de dissolutions inégalement concentrées de LiCl, diminue quand la concentration augmente.

C'est le phénomène inverse de celui que produisent les corps magnétiques.

En un mot, il y a une simplicité remarquable dans

(1) Perkin, *Journal Chim. Soc. 65*, page 20, (1894).

la variation que présente la polarisation magnétique. Nous verrons plus loin, dans la deuxième partie, que c'est le contraire de ce qui se passe avec l'indice de réfraction : il présente des changements brusques dans sa valeur et il est curieux de constater que ces changements de l'indice n'influent pas du tout sur la polarisation magnétique.

La formule de Verdet a été calculée d'une manière non symétrique d'aprés la formule (7). Si elle est appliquable, il faut que ρ_2, la rotation spécifique absolue calculée pour les différentes concentrations, soit sensiblement constante.

Voici les calculs faits avec cette formule :

p	ρ_2	$(\rho_m - \rho_2)$	$\pm \varepsilon$ %
10,677	10,128	— 0,455	— 4,7
21,102	10,263	— 0,590	— 6,1
29,442	9,710	— 0,037	— 0,4
31,504	9,670	+ 0,003	+ 0,3
36,356	9,404	+ 0,269	+ 2,7
40,755	9,310	+ 0,363	+ 3,7
43,328	9,076	+ 0,597	+ 6,1

$\rho_m = 9{,}673$

D'après les valeurs de ρ_2, il apparaît que la rotation spécifique absolue ne reste pas constante, mais qu'elle diminue graduellement avec l'augmentation de la concentration (chose déjà remarquée plus haut). Malgré cela, nous avons pris la moyenne, ρ_m, et calculé l'erreur relative %

$$\pm \varepsilon \% = \frac{\rho_m - \rho_2}{\rho_m} 100$$

L'erreur est déjà notable. On peut dire que la formule de Verdet s'applique assez mal aux dissolutions

de LiCl. Elle est cependant meilleure encore que la formule en molécules.

Cette dernière formule est calculée non symétriquement au moyen de l'expression (9).

Résultats de son application :

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm \varepsilon$ %
10,677	23,637	— 1,672	— 7,61
21,102	24,192	— 2,227	— 10,1
29,443	21,992	— 0,027	— 0,12
31,504	21,981	— 0,016	— 0,07
36,356	20,976	+ 0,989	+ 4,50
40,755	20,739	+ 1,226	+ 5,58
43,328	20,237	+ 1,728	+ 7,86

Moyenne $\alpha_m = 21{,}956$

En résumé : La formule de Verdet nous donne une différence de 10,8 % entre les valeurs extrêmes rapportées à la moyenne ; avec la formule moléculaire, la différence s'élève à 15,48 %. Donc c'est la formule en poids qui s'applique le mieux.

Azotate d'ammonium

Le sel employé fut recristallisé et séché dans des cloches à vide jusqu'à poids constant. Notre sel recristallisé et employé dans les mesures est optiquement pur, car nos mesures concordent avec celles de nos prédécesseurs.

La solubilité de NH_4NO_3 a été déterminée par W. Müller et Kaufmann (1) ; à 25°05, on peut dissoudre 214,2 gr. d'azotate d'ammonium dans 100 gr. d'eau, c'est-à-dire 68,17 gr. dans 100 gr. de solution. La con-

(1) Landolt Börnstein, 3e édition, p. 554.

centration la plus élevée que nous avons préparée est de 62 %, la plus petite est de 10 %. Comme l'azotate d'ammonium a un pouvoir magnétique très faible et variant très peu avec la concentration, nous avons jugé nécessaire d'éliminer l'erreur qu'on peut introduire facilement dans la valeur de α pour les petites concentrations ; c'est dans ce but que nous avons étudié les solutions assez faibles de 10 % et 12 %, très proches l'une de l'autre.

Nous avons examiné six solutions différentes de NH_4NO_3, dont la concentration fut déterminée par pesée.

Discussion du tableau général n° 2 :

Tableau n° 2

Azotate d'ammonium NH_4NO_3

p	$d_{4°}^{25°}$	α	s	m
10,485	1,0398	4,801	0,489	2,172
12,096	1,0412	4,777	0,507	2,254
20,589	1,0831	4,726	0,487	2,165
27,553	1,1142	4,693	0,504	2,239
49,378	1,2237	4,505	0,503	2,237
62,030	1,2869	4,433	0.526	2,338

La majeure partie des corps dia-magnétiques possèdent un pouvoir magnéto-rotatoire qui augmente avec la quantité de sel dissous ; cela tient à ce que ces corps ont un pouvoir polarisant plus grand que celui de l'eau. Tel n'est pas le cas de l'azotate d'ammonium : ici l'angle de polarisation diminue régulièrement avec l'augmentation de la quantité de sel dissous.

Les densités des différentes dissolutions d'azotate d'ammonium varient linéairement avec p.

Nous allons étudier la variation de l'angle de polarisation avec la concentration de la solution,

$$\alpha = f(p).$$

La manière de discuter est la même que nous avons déjà suivie dans l'étude du chlorure de lithium.

La construction graphique nous a fait voir que l'angle de polarisation magnétique de l'azotate d'ammonium diminue linéairement avec la quantité de sel dissous. Ce fait a été confirmé par l'étude mathématique.

Cherchons si en effet on peut faire passer entre les points expérimentaux une ligne droite qui s'en écarte très peu. En appliquant le procédé des moindres carrés pour les six expériences du tableau n° 2, nous avons trouvé qu'une droite dont l'équation est

$$\alpha = -0{,}0072\,p + 4{,}875, \quad \text{(II)}$$

peut remplacer avec une erreur négligeable les données expérimentales. On le voit d'après les nombres suivants:

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon\,\%$
10,485	4,801	4,799	+ 0,002	+ 0,42
12,096	4,777	4,788	— 0,011	— 0,23
20,589	4,726	4,727	— 0,001	— 0,02
27,553	4,693	4,676	+ 0,017	+ 0,36
48,378	4,505	4,519	— 0,014	— 0,29
62,030	4,433	4,428	+ 0,005	+ 0,11

La rotation spécifique s de l'azotate d'ammonium a une tendance à augmenter avec la concentration. Il faut remarquer que s ne suit pas une variation bien régulière ; ces variations cependant sont inférieures aux plus grandes erreurs que l'on pourrait faire dans les mesures de la faible rotation de l'azotate d'ammonium.

D'après cela la rotation moléculaire m (de même que s), semble évidemment augmenter très légèrement avec l'élévation de la concentration.

Application des formules. — La formule en poids donne ici de très bons résultats. En parlant de LiCl, nous avons démontré qu'elle représente elle-même la proportionnalité de α et p.

Application de la formule en poids :

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm \varepsilon$ %
10,485	4,230	— 0,045	— 1,07
12,096	4,140	+ 0,045	+ 1,07
20,589	4,193	— 0,008	— 0,19
27,553	4,242	— 0,057	— 1,36
49,378	4,137	+ 0,048	+ 1,08
62,030	4,169	+ 0,016	+ 0,34

Moyenne $\alpha_m = 4,185$

La formule de Verdet (comme on le voit d'après les nombres suivants) donne d'assez bons résultats :

p	ρ_2	$(\rho_m - \rho_2)$	$\pm \varepsilon$ %
10,485	2,552	— 0,072	— 2,9
12,096	2,475	+ 0,005	+ 0,2
20,589	2,376	+ 0,105	+ 4,2
27,553	2,458	+ 0,022	+ 0,9
49,378	2,454	+ 0,026	+ 1,0
62,030	2,567	— 0,087	— 3,5

Moyenne $\rho_m = 2,480$

La formule en molécules n'est pas bien vérifiée.

Résultats de la formule en molécules :

p	α	$(\alpha_m - \alpha)$	$\pm \varepsilon$ %
10	2,427	+ 0,172	+ 6,62
12	1,932	+ 0,667	+ 25,6
20	2,356	+ 0,243	+ 9,35
27	2,690	— 0,091	— 3,50
48	2,928	— 0,329	— 12,6
62	3,260	— 0,661	— 25,4

Moyenne $\alpha_m = 2,599$

Chlorure de potassium KCl

Le sel employé est le chlorure de potassium pur, que nous avons préalablement recristallisé : nous avons dissous dans de l'eau le sel pur du laboratoire, nous avons filtré à chaud et retiré le sel par refroidissement. Nous l'avons séché ensuite dans l'étuve, pulvérisé et chauffé dans un creuset de platine (sans le fondre), pour le priver de son eau hygroscopique. Le sel ainsi déshydraté a été conservé dans des siccateurs à acide sulfurique.

Le chlorure de potassium recristallisé est polarimétriquement pur : les rotations magnétiques observées concordent avec celles données par Perkin (1).

Les dissolutions de chlorure de potassium recristallisées sont incolores et limpides ; nous avons déterminé leur concentration en pesant la quantité de sel et d'eau qui y entre (2).

La solubilité du chlorure de potassium a été déterminée par Andreaé (3). En interpolant, nous trouvons pour une température de 25°, qu'on peut dissoudre 35,8 gr. KCl dans 100 gr. d'eau (ou, ce qui revient au même, 26,36 gr. de KCl dans 100 gr. de solution).

A cause de cette faible solubilité, nous n'avons pu préparer que trois dissolutions différentes.

---

(1) Voir Schœnrock. *Monographie.*

(2) Manière de procéder : sur des balances précises on pèse un ballon vide, bien sec et bien bouché, puis on pèse le ballon + le sel, ensuite le ballon + le sel + l'eau. Soit p_1 le poids du KCl, soit p_2 le poids de l'eau. Ce que nous appelons la concentration de la dissolution p, c'est

$$p = \frac{100\, p_1}{p_1 + p_2}$$

(3) Landolt Bœrnstein, 3e édition, p. 543.

Discussion du tableau général n° 3

TABLEAU N° 3

Chlorure de potassium

p	$d_4^{25°}$	α	s	m
10,345	1,0724	5,368	1,282	5,183
19,143	1,1240	5,834	1,333	5,519
25,830	1,1833	6,175	1,270	5,255

L'angle de polarisation augmente avec l'élévation de la concentration. Suivons de plus près cette augmentation. La construction graphique nous montre que α croît linéairement avec p. Le calcul donne le même résultat. Pour trouver qu'en effet les points de α construits en fonction de p se disposent sur une ligne droite, nous avons appliqué le procédé qui consiste à mener par le centre des moyennes distances des points obtenus une parallèle à la droite qui joint le premier point au dernier.

Dans le cas du chlorure de potassium, comme dans plusieurs autres cas (pour NaCl, HCl, H_2SO_4, CH_3COOH), nous avons appliqué ce procédé des moyennes distances. Expliquons sa théorie générale. En prenant deux axes de coordonnées et en portant en abcisses p et en ordonnées α, à chaque concentration correspond un point du plan. Ces points se disposent assez bien sur une ligne droite. On sait que, pour tous les points expérimentaux, s'ils sont plus de deux, on ne peut pas faire passer la droite mathématique : ces points ne sont pas exactement suivant une ligne droite. Celle-ci doit passer entre eux. On est conduit à donner à cette droite un coefficient angulaire moyen entre les coefficients angulaires des droites obtenues en joignant deux à

deux dans leur ordre de succession les divers points obtenus.

Mais, si les deux points extrêmes d'une telle droite sont très éloignés, le coefficient angulaire correspondant a une importance plus grande que s'ils étaient rapprochés : on affecte donc chacun de ces coefficients angulaires d'un coefficient d'importance proportionnelle à la distance des extrémités du segment considéré, ou, ce qui revient au même, à la différence des valeurs de p correspondant à ces extrémités. En faisant le calcul, on voit que le coefficient angulaire cherché est précisément celui de la droite qui joint le point correspondant à la plus faible concentration au point correspondant à la plus grande concentration. On a donc le coefficient angulaire de la droite ; il suffit alors d'en avoir un point particulier pour pouvoir la construire : il est naturel de la faire passer par le centre des moyennes distances des points obtenus.

Soit m le coefficient angulaire obtenu, et p_c α_c les coordonnées de ce centre des moyennes distances, soit x le nombre des expériences, alors :

$$p_c = \frac{\Sigma\, p}{x}$$

$$\alpha_c = \frac{\Sigma\, \alpha}{x}$$

$$(\alpha - \alpha_c) = m\,(p - p_c)$$

d'où

$$\alpha = mp + (\alpha_c - mp_c)$$

Ce procédé des moyennes distances a été employé également pour le chlorure de lithium et l'azotate d'ammonium, le résultat fut trouvé aussi bon que celui

donné par la méthode des moindres carrés (1). Désormais nous l'appliquerons pour tous les corps que nous rencontrerons plus loin.

Revenons à la discussion de l'angle de polarisation du chlorure de potassium. Par ce nouveau procédé nous avons pour $\alpha = f(p)$
l'expression d'une droite

$$\alpha = 0{,}0521\ p + 4{,}832 \qquad \text{(III)}$$

Cette droite passe exactement entre les points expérimentaux. L'erreur étant tout à fait petite, on peut même dire qu'elle passe par les points expérimentaux. Ainsi, d'après les chiffres suivants, la plus grande erreur % introduite ne dépasse pas 0,07.

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
10,345	5,368	5,371	— 0,003	— 0,06
19,143	5,834	5,830	+ 0,004	+ 0,07
25,830	6,175	6,178	— 0,003	— 0,05

Il résulte de tout cela que l'angle de rotation magnétique est exactement une fonction linéaire de la concentration p (répétons le, la concentration p est exprimée en grammes de substance dissoute dans 100 gr. de solution).

La formule en poids, qui n'est autre chose que l'équation de la proportionnalité déjà mentionnée, donne donc de très bons résultats.

---

(1) Nous n'avons pas la prétention de substituer ce procédé à la méthode générale des moindres carrés; car il exige que le premier et le dernier des points expérimentaux soient particulièrement bien déterminés. Il semble que c'est précisément le cas de nos expériences.

Application de la formule en poids :

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm \varepsilon$ %
10,345	9,839	+ 0,064	+ 0,65
19,143	9,931	— 0,028	— 0,28
25,830	9,938	— 0,035	— 0,35

Moyenne α_m = 9,903

La rotation spécifique s (voir le tableau général n° 3) est à peu près constante. Rotation spécifique moyenne

$$s_m = 1{,}296$$

La rotation moléculaire, déduite des dissolutions inégalement concentrées possède évidemment la même constance que s. Rotation moléculaire moyenne

$$m_m = 5{,}319$$

H. Becquerel (1) a déterminé la rotation moléculaire du KCl cristallisé et du KCl dissous dans l'eau et il a observé que la rotation moléculaire déduite des dissolutions est plus grande. Cela montre que l'état cristallin peut modifier l'action du magnétisme.

La formule de Verdet donne d'assez bons résultats, analogues aux résultats donnés par la rotation spécifique s (la rotation spécifique est calculée par la formule en volume de Verdet).

Résultats de la formule :

p	ρ_2	$(\rho_m - \rho_2)$	$\pm \varepsilon$ %
10,345	6,102	+ 0,166	+ 2,65
19,143	6,505	— 0,237	— 3,78
25,830	6,196	+ 0,072	+ 1,14

Moyenne ρ_m = 6,268

L'erreur commise avec la formule en molécules est

(1) *Annales de Ch. et Phys.*, 5e série, t. XII, p. 5 (1877).

plus importante. La rotation moyenne, d'après cette formule, est

$$\alpha_m = 22{,}662$$

En rapportant à cette moyenne, on voit que les erreurs suivantes dépassent celles données par la formule en volume.

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm \varepsilon$ %
10,345	23,445	— 0,783	— 3,45
19,143	22,786	— 0,124	— 0,55
25,830	21,756	+ 0,906	+ 3,99

Dans le cas du chlorure de potassium, comme cela se produisait avec l'azotate d'ammonium, c'est encore la formule en poids qui l'emporte.

Chlorure de sodium

NaCl

Le chlorure de sodium a été purifié de la même manière que le chlorure de potassium.

La concentration des différentes dissolutions a été déterminée en pesant la quantité de sel de la même façon que nous l'avons fait pour le KCl.

Andreaé (1), a déterminé la solubilité du NaCl à 20° et 30°. En interpolant, nous trouvons qu'à 25°, on peut dissoudre 35,93 gr. de chlorure de sodium dans 100 gr. d'eau (ou bien 26,44 gr. NaCl dans 100 gr. de solution). Par suite de cette faible solubilité, nous n'avons pu préparer que trois dissolutions différentes.

---

(1) Landolt, Börnstein, 3e édition, p. 556.

Discussion du tableau général n° 4

TABLEAU N° 4

NaCl

p	$d_{4°}^{25°}$	α	s	m
11,410	1,0882	5,647	1,558	5,056
18,300	1,1318	6,132	1,604	5,205
24,292	1,1794	6,564	1,606	5,210

Les densités augmentent en même temps que p.

$$\alpha = f(p)$$

est une expression du premier degré de la forme :

$$\alpha = 0{,}0712\ p + 4{,}833 : \qquad \text{(IV)}$$

elle représente parfaitement la marche de la polarisation magnétique. L'erreur est négligeable :

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
11,410	5,647	5,645	+ 0,002	+ 0,03
18,300	6,132	6,135	— 0,003	— 0,05
24,292	6,564	6,562	+ 0,002	+ 0,03

L'équation de cette droite a été calculée par le procédé des moyennes distances, dont nous avons déjà expliqué et appliqué la théorie dans les calculs faits pour le chlorure de potassium.

Remarquons que le terme constant de la droite qui figure α a la même valeur pour le chlorure de sodium (4,833) et pour le chlorure de potassium (4,832) ; ce nombre diffère cependant quelque peu de la rotation de l'eau (4,864) qu'il représente théoriquement.

D'après le tableau général précédent, la rotation spécifique s et la rotation moléculaire m, déduites des dissolutions inégalement concentrées, sont à peu près constantes.

Rotation spécifique moyenne $s_m = 1{,}589$

Rotation moléculaire moyenne $m_m = 5{,}157$.

La formule en poids; qui peut se mettre sous la forme de

$$\alpha = a\,p + b$$

donne naturellement de bons résultats. Ainsi les rotations calculées restent sensiblement constantes.

Cf. les colonnes suivantes :

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm \varepsilon$ %
11,410	11,726	+ 0,127	+ 1,07
18,300	11,794	+ 0,059	+ 0,50
24,292	12,039	— 0,186	— 1,27

Moyenne $\alpha_m = 11{,}853$

Résultats de la formule de Verdet :

p	ρ	$(\rho_m - \rho)$	$\pm \varepsilon$ %
11,410	7,601	+ 0,135	+ 1,74
18,300	7,820	— 0,084	— 1,08
24,292	7,706	+ 0,030	+ 0,39

Moyenne $\rho_m = 7{,}736$

Cette formule donne d'assez bons résultats. Elle s'applique beaucoup mieux que la formule moléculaire.

Ainsi les α_2 calculés par la formule en molécules (Cf. les nombres ci-dessous) varient beaucoup plus que les ρ de la formule en volume.

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm \varepsilon$ %
11,410	25,355	— 0,818	— 3,33
18,300	24,502	+ 0,035	+ 0,14
24,292	23,755	+ 0,782	+ 3,19

Moyenne $\alpha_m = 24{,}537$

Acide chlorhydrique
HCl

Nous avons préparé l'acide chlorhydrique pur en

faisant réagir l'acide sulfurique pur sur du chlorure de sodium cristallisé et fondu. Le dégagement gazeux passait par des flacons laveurs : le premier contenait de HCl destiné à retenir le N_2SO_4 entraîné ; les suivants renfermaient de l'eau distillée que nous avons refroidie. La réaction se produisait lentement. La solution de HCl était exempte de toute trace d'ions SO_4. Avec cette dissolution de HCl, nous avons préparé par dilution les trois concentrations étudiées. Leur teneur en acide a été déterminée par un titrage avec NaOH $\frac{N}{2}$ en présence d'héliantine (fait à 0,05 % près). La dissolution la plus concentrée titrait 25 % de HCl ; elle avait déjà une odeur assez forte. Nous n'avons pas poussé la concentration plus loin, car les solutions perdaient du gaz HCl à l'air, pendant les manipulations.

Discussion du tableau général n° 5

p^1	$d_4^{25°}$	α	s	m
14,319	1,0661	6,101	2,209	4,473
20,697	1,0977	6,660	2,178	4,408
25,568	1,1243	7,117	2,164	4,380

Les densités croissent proportionnellement à p.

L'angle de polarisation de l'acide chlorhydrique varie linéairement en fonction de la concentration suivant l'expression :

$$\alpha = 0{,}090\ p + 4{,}802 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (V)$$

En se servant de cette expression, on obtient des angles de rotation qui diffèrent très peu des angles expérimentaux (voir les chiffres ci-après).

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	ε %
14,319	6,101	6,095	+ 0,005	+ 0,10
20,697	6,660	6,671	— 0,011	— 0,16
25,568	7,117	7,111	+ 0,006	+ 0,08

La rotation spécifique diminue lentement avec l'élévation de la concentration. Il en est donc de même de la rotation moléculaire.

Application des formules. — La formule en poids donne de très bons résultats ; il doit en être ainsi, puisque nous avons une relation linéaire entre α et p.

Résultats de la formule en poids

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm\varepsilon$ %
14,319	13,505	+ 0,069	+ 0,51
20,697	13,541	+ 0,033	+ 0,24
25,568	13,675	— 0,101	— 0,74

Moyenne $\alpha_m = 13,574$

La formule de Verdet donne d'assez bons résultats : l'erreur relative % introduite par cette formule (voir les chiffres ci-dessous) dépasse à peine 1 %.

p	ρ	$(\rho_m - \rho)$	$\pm\varepsilon$ %
14,319	10,777	— 0,126	— 1,18
20,697	10,622	+ 0,029	+ 0,29
25,568	10,555	+ 0,096	+ 0,90

Moyenne $\rho_m = 10,651$

La formule en molécules n'est pas bien vérifiée. Les nombres ci-après montrent une erreur déjà de 2 % :

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm\varepsilon$ %
14,319	21,087	— 0,417	— 2,01
20,697	20,588	+ 0,082	+ 0,39
25,568	20,395	+ 0,275	+ 1,33

Acide sulfurique H_2SO_4

Il a été l'objet d'études surtout de la part de Perkin (1) et de la Rive.

De la Rive (2) a démontré que l'acide sulfurique, comme l'eau, diminue de pouvoir magnéto rotatoire avec l'élévation de la température. Cela est dû, non seulement à ce que la température, en s'élevant affaiblit la densité, mais à ce qu'elle agit par elle-même directement. Or, il faut admettre que, quand elle est plus élevée, l'effet moléculaire lui-même est moins énergique. Cette étude faite sur H_2SO_4 permit à M. Becquerel d'affirmer sa loi concernant l'influence de la température sur tous les corps. De la Rive partait de l'acide (monohydraté) H_2SO_4. En faisant le rapport entre la rotation de cette acide et la rotation de l'eau prise dans les mêmes conditions, il a obtenu le nombre 0.800. Le rapport se rapproche de 0.803 que nous avons calculé pour notre dissolution la plus concentrée de $p = 94.717$ (voir le tableau général), et dont la densité $d_{4^\circ}^{25^\circ} = 1.8310$.

L'acide sulfurique que nous avons employé est l'acide du laboratoire, chimiquement pur et très concentré. Les dissolutions dans de l'eau, surtout les plus concentrées, ont offert à l'expérience de sérieuses difficultés par suite de la grande facilité avec laquelle elles attirent l'humidité de l'air. Voici d'ailleurs une remarque de la Rive à ce sujet : « Un ou deux transvasements dans l'air ont changé le pouvoir rotatoire de 0.750 à 0.755, lequel devient égal à 0.768 après un plus grand nombre ». Nous avons pris les plus grandes

(1) Référate Zeit. Physik. Ch. 1895, T. XI, p. 698.

(2) *Annales de Chimie* et P., 4e série, T. XXII, p. 18, 1871).

précautions pendant le remplissage du pycnomètre ou du tube polarimétrique pour que la solution type soit exposée le moins possible au contact de l'air. Les densités des dissolutions de H_2SO_4 ont été prises avec grand soin. La portion de dissolution qui avait été utilisée dans une mesure, n'a jamais été recueillie dans le flacon destiné à contenir la solution type ; c'est ainsi que nous avons du reste opéré pendant la manipulation non seulement de l'acide sulfurique, mais aussi de tous nos autres corps.

D'après cet exposé, on voit que l'acide sulfurique a été étudié, mais à d'autres points de vue que le nôtre. Nous compléterons ces études par des observations concernant et la rotation magnétique et ses rapports avec l'indice de réfraction.

Etude du tableau général n° 6

TABLEAU N° 6

Acide sulfurique

p	$d_4^{25°}$	α	s	m
18,972	1,1308	4,823	0,337	1,836
36,327	1,2693	4,723	0,347	1,888
62,553	1,5205	4,478	0,366	1,993
80,130	1,7304	4,331	0,392	2,135
94,717	1,8310	3,917	0,407	2,217

Nous avons étudié cinq concentrations différentes d'acide sulfurique ; leur teneur en acide a été déterminée en faisant des dosages volumétriques avec de la soude demi normale, en présence d'héliantine ; l'erreur peut être évaluée à environ 1 %.

L'angle de polarisation magnétique de l'acide sulfurique diminue à mesure qu'on augmente la concentration de la dissolution.

Nous avons appliqué le procédé des moyennes distances pour chercher si la polarisation magnétique varie linéairement avec la quantité de l'acide sulfurique dissoute. Comme résultat final des calculs faits par ce procédé, nous sommes arrivée à l'expression linéaire :

$$\alpha = -0{,}012\,p + 5{,}1545 \quad . \quad . \quad . \quad \text{(VI)}$$

Résultats d'application de cette expression :

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon\ \%$
18,972	4,823	4,928	— 0,104	— 2,2
36,327	4,723	4,720	+ 0,003	+ 0,1
62,523	4,478	4,407	+ 0,071	+ 1,6
80,130	4,331	4,196	+ 0,135	+ 3,1
94,817	3,917	4,012	— 0,095	— 1,9

Nous voyons donc que les valeurs des angles calculés, α_c, par cette relation diffèrent beaucoup des angles expérimentaux : les erreurs correspondantes à la plus grande et à la plus petite concentration sont négatives, tandis que, pour la dissolution de $p = 80{,}130$, l'erreur est de + 3 %. Remarquons en outre que le terme constant diffère notablement de la rotation de l'eau.

Tout cela nous montre que l'angle de polarisation des mélanges d'eau et d'acide sulfurique ne varie pas linéairement avec la concentration (il varie suivant une courbe probablement du second degré).

La rotation spécifique et la rotation moléculaire augmentent à mesure que la quantité d'acide dans la liqueur étudiée devient plus grande.

La formule en poids ne donne pas de bons résultats; il faut qu'il en soit ainsi, puisque nous avons vu qu'α ne varie pas linéairement à p ; (nous savons que cette formule n'est autre chose que l'expression d'une variation linéaire).

Résultats de la formule en poids

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm \varepsilon$ %
18,972	4,649	— 0,363	— 8,47
36,328	4,475	— 0,189	— 4,40
62,523	4,246	+ 0,040	+ 0,93
80,130	4,198	+ 0,088	+ 2,04
94,717	3,864	+ 0,4s2	+ 9,85

Moyenne $\alpha_m = 4,286$

La formule en volume de Verdet nous donne, pour les mélanges de H_2SO_4 et d'eau, des divergences du même ordre que la formule en poids.

Résultats de la formule de Verdet

p	ρ	$(\rho_m - \rho)$	$\pm \varepsilon$ %
18,972	1,644	+ 0,152	+ 8,33
36,327	1,693	+ 0,103	+ 5,98
62,523	1,786	+ 0,010	+ 1,11
80,130	1,914	— 0,118	— 5,98
94,717	1,986	— 0,190	— 9,97

Moyenne $\rho_m = 1,796$

Même remarque pour la formule moléculaire.

Résultats de la formule en molécules

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm \varepsilon$ %
18,972	3,878	— 0,335	— 9,45
36,327	3,379	+ 0,164	+ 4,62
62,523	3,218	+ 0,325	+ 9,17
80,130	3,611	— 0,068	— 1,91
94,717	3,629	— 0,086	— 1,95

Moyenne $\alpha_m = 3,543$

Acide acétique CH_3COOH

L'acide du laboratoire a été cristalllisé plusieurs fois

(nous avons décanté la partie liquide où baignait l'acide cristallisé). Nous avons pu obtenir ainsi un acide contenant 97 gr. de CH_3COOH dans 100 gr. de solution.

Etude du tableau général n° 7

p	d_4^{25}	α	s	m
12,868	1,0111	4,782	0,763	2,541
30,444	1,0364	4,745	0,798	2,659
48,577	1,0534	4,499	0,743	2,477
66,640	1,0637	4,312	0,750	2,500
97,120	1,0437	3,823	0,744	2.478

Chacune des cinq dissolutions que nous avons étudiées a été faite en pesant la quantité de l'acide acétique concentré (de 97,120 %) et la quantité d'eau. Nous avons fait des dosages avec du $Ba(OH)_2$ $\frac{N}{10}$ sur deux de ces dissolutions (30 % et 48 %) ; et, de cette manière, nous avons déduit leurs concentrations et celle de l'acide concentré employé.

Il fut très difficile de faire des expériences avec de l'acide concentré ; nous avons éliminé l'erreur qu'on pouvait commettre en faisant un plus grand nombre de mesures.

En étudiant le tableau, nous avons constaté que la densité augmente avec la concentration jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle elle diminue, comme on le voit pour la plus concentrée des dissolutions. C'est là un fait très connu pour l'acide acétique.

Nous avons essayé de relier l'angle de polarisation avec la concentration par la relation linéaire :

$$\alpha = -0{,}0114\,p + 5{,}0165 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(VII)}$$

déduite au moyen de la règle des moyennes distances ; mais, d'après l'erreur assez notable que donne cette formule (cf. les nombres suivants), on peut conclure qu'une simple expression linéaire est insuffisante.

Résultats de l'expression :

$$\alpha = -0{,}0114\ p + 5{,}0165$$

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
12,868	4,782	4,870	— 0,088	— 1,84
30,444	4,745	4,670	+ 0,075	+ 1,6
48,577	4,499	4,464	+ 0,035	+ 0,8
67,640	4,312	4,247	+ 0,065	+ 1,5
97,120	3,823	3,911	— 0,88	— 2,3

Les polarisations spécifique et moléculaire ont plutôt une tendance à rester à peu près constantes.

Application de la formule en poids :

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm \varepsilon$ %
12,868	4,228	— 0,097	— 2,34
30,444	4,474	— 0,343	— 8,3
48,577	4,113	+ 0,018	+ 0,4
67,640	4,048	+ 0,083	+ 2,0
97,120	3,792	+ 0,339	+ 8,2

Moyenne α_m = 4,131

Donc, la formule en poids est très mal vérifiée. De même, la formule en molécules est encore moins bien vérifiée.

Formule en molécules ; ses résultats d'application :

p	α_2	$(\alpha_m - \alpha_2)$	$\pm \varepsilon$ %
12,868	2,939	+ 0,474	+ 13,8
30,444	3,839	— 0,426	— 12,4
48,577	3,134	+ 0,279	+ 8,2
67,640	3,432	— 0,019	— 0,6
97,120	3,720	— 0,307	— 9,0

Moyenne α_m = 3,413

La formule de Verdet se vérifie un peu mieux que les deux formules précédentes.

Calculs faits par la formule en volume de Verdet :

p	ρ	$(\rho_m - \rho)$	$\pm \varepsilon$ %
12,868	3,721	— 0,015	— 0,4
30,444	3,893	— 0,187	— 5,04
48,577	3,628	+ 0,078	+ 2,1
67,640	3,660	+ 0,046	+ 1,5
97,120	3,626	+ 0,080	+ 2,2
Moyenne ρ_m =	3,706		

Mélanges d'alcool éthylique et d'aniline

Aniline $C_6H_5NH_2$

Nous avons distillé plusieurs fois l'aniline (produit de Merk), jusqu'à l'obtention d'un produit presque incolore ; nous n'avons recueilli que la quantité qui passait entre 179° et 183°. L'aniline ainsi purifiée a été conservée dans l'obscurité ; elle est polarimétriquement pure : elle nous a donné :

$$d_{4°}^{25°} = 1{,}0174$$

$\alpha = 15{,}338$ (moyenne de 64 lectures au polarimètre faites en 4 séries d'expériences)

$$s = 3{,}089$$

La rotation moléculaire est :

$$m = 16{,}129,$$

tandis que Perkin indique :

$$m = 16{,}076\ (^1)$$

(1) Monographie de Schœnrock, p. 173.

Alcool absolu C_2H_5OH

L'alcool employé provenait de la maison de Henri Delarue, à Illies (Nord). Nous avons pris sa densité :

$$d_4^{25°} = 0,7865$$

qui nous a fait croire qu'il contenait des traces d'humidité (1).

Nous avons fait 64 lectures (en 4 séries) au polarimètre et nous avons trouvé que :

$$\alpha = 4,139$$

$$m = 2,757\ (1)$$

Etude du tableau général n° 8 :

Mélanges d'aniline et d'alcool

p	d_4^{25}	α	n	$\frac{n}{\alpha}$
0,000	0,7865	4,139	1,3596	0,328
9,805	0,8083	4,964	1,3782	0,277
20,485	0,8317	5,847	1,3993	0,239
29,707	0,8524	6,784	1,5654	0,231
36,370	0,8673	7,418	1,5776	0,213
50,878	0,9003	8,956	1,6061	0,179
59,609	0,9206	9,833	1,6243	0,165
71,458	0,9483	11,334	1,6499	0,146
80,992	0,9713	12,551	1,6713	0,133
88,728	0,9893	13,596	1,6888	0,124
100,000	1,0174	15,338	1,7173	0,112

(1) M. Thouvenot (Thèse de Nancy, 1910, p. 47) ayant mesuré la densité de l'alcool absolu à 15°5, trouva les mêmes nombres que Mendeleef.

Il prit alors la densité du même alcool à 25° et trouva $d_{4°}^{25°} = 0,7854$.

Nos nombres ne diffèrent donc que de 1/800 environ.

(1) Perkin indique $m_{16°5} = 2,780$;
Schœnrock $m_{23°8} = 2,725$;
M. Thouvenot $m_{25°} = 2,768$.
Notre chiffre se trouve être par hasard la moyenne de ceux de ces auteurs.

Nous avons déterminé le % de chacun des 9 mélanges faits en pesant la quantité d'aniline et d'alcool. Nous l'avons rapporté à l'aniline : p est la quantité d'aniline contenue dans 100 grammes de mélange.

Les densités varient proportionnellement à la concentration. En effet le mélange d'aniline et d'alcool se fait sans contraction notable. Pour le prouver, nous pouvons mener des calculs de la manière suivante :

$$\frac{100}{d} = \frac{p}{d_1} + \frac{100 - p}{d_2}$$

d_1 est la densité de l'aniline pure, d_2 est la densité de l'alcool pur, d est la densité du mélange.

Ce calcul donne pour chaque dissolution un volume $\left(\frac{100}{d} \text{ cal.}\right)$ qui diffère peu du volume $\left(\frac{100}{d} \text{ exp.}\right)$ donné par l'expérience :

p	$\frac{100}{d}$ exp.	$\frac{100}{d}$ calc.	$\pm \varepsilon$ %
9,805	123,70	124,36	— 0,53
20,485	120,23	121,23	— 0,83
29,707	120,05	118,60	+ 1,23
36,370	115,30	116,64	— 1,16
50,878	111,08	112,48	— 1,25
59,609	108,62	109,94	— 1,22
71,458	105,45	106,52	— 1,01
80,992	102,94	103,77	— 0,81
88,728	101,08	101,54	— 0,45

$$\pm \varepsilon \% = \frac{\frac{100}{d} \text{ exp.} - \frac{100}{d} \text{ calc.}}{\frac{100}{d} \text{ exp.}} 100$$

Pour les mélanges de 9 %, 20 % et 29 %, il semble

que l'angle de polarisation augmente linéairement avec la concentration, mais pour les mélanges suivants, il varie suivant la formule :

$$\alpha = 0{,}00049\ p^2 + 0{,}058\ p + 4{,}629\ (^1) \qquad \text{(VIII)}$$

Nous avons pris pour les calculs les mélanges de 29 %, 59 % et 80 %.

Ce polynome du second degré redonne parfaitement les mesures expérimentales :

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
29,707	6,784	6,784	—	—
36,370	7,418	7,388	+ 0,030	+ 0,40
50,878	8,956	8,853	+ 0,103	+ 1,15
59,609	9,833	9,833	—	—
71,458	11,334	11,283	+ 0,051	+ 0,45
80,992	12,551	12,551	—	—
88,728	13,596	13,643	— 0,047	— 0,34
100,000	15,338	15,342	— 0,004	— 0,06

Si on veut appliquer la formule de Verdet pour calculer les rotations spécifiques, il faut mener les calculs en double : on peut prendre l'aniline, aussi bien que l'alcool comme dissolvant (c'est une manière de calculer qu'on a déjà employée). Nous n'avons pas appliqué la formule de Verdet pour nos mélanges organiques.

La formule en poids ne donne pas de bons résultats : les erreurs relatives sont assez grandes, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

---

(1) Cette expression a été obtenue par la méthode d'interpolation de Lagrange, soient a, b, c, les valeurs de p ; soient A, B, C, les valeurs correspondantes du polynome $f(p)$. Ce polynome sera donné par la relation :

$$\alpha = f(p)$$

$$f(p) = A\frac{(x-b)(x-c)}{(a-b)(a-c)} + B\frac{(x-a)(x-c)}{(b-a)(b-c)} + C\frac{(x-a)(x-b)}{(c-a)(c-b)}$$

p	α	$\alpha_{calc.}$	$(100\alpha - \alpha_{calc.})$	$\pm \varepsilon$ %
9,805	4,964	523,92	— 27,5	— 5,54
20,485	5,847	642,81	— 58,1	— 9,93
29,707	6,784	746,72	— 68,3	— 10,07
36,370	7,418	821,21	— 79,4	— 10,70
50,878	8,956	983,78	— 88,2	— 9,85
59,609	9,833	1081,46	— 98,2	— 9,98
71,458	11,334	1214,16	— 80,8	— 7,12
80,992	12,551	1320,96	— 65,9	— 5,26
88,728	13,596	1407,57	— 48,0	— 3,53

La formule de Verdet (formule en volume) donne de meilleurs résultats. On voit, d'après les nombres suivants, que l'erreur n'est pas grande :

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$%
9,805	4,964	5,033	— 0,069	— 1,39
20,485	5,847	6,045	— 0,198	— 3,38
29,707	6,784	6,971	— 0,187	— 2,75
36,370	7,418	7,659	— 0,241	— 3,25
50,878	8,956	8,966	— 0,010	— 0,10
59,609	9,833	10,129	— 0,236	— 3,01
71,458	11,334	11,639	— 0,305	— 2,69
80,992	12,551	12,830	— 0,279	— 1,43
88,728	13,596	13,819	— 0,223	— 1,64

La formule en molécules ne s'applique pas si bien que la formule de Verdet, comme le montre le tableau qui suit :

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
9,805	4,964	4,704	+ 0,260	+ 5,2
20,485	5,847	5,390	+ 0,457	+ 7,8
29,707	6,784	6,058	+ 0,726	+ 10,9
36,370	7,418	6,588	+ 0,830	+ 11,2
50,878	8,956	7,906	+ 1,050	+ 11,7
59,609	9,833	8,836	+ 0,997	+ 9,1
71,458	11,334	10,306	+ 1,028	+ 9,1
80,992	12,551	11,709	+ 0,842	+ 6,7
88,728	13,596	13,029	+ 0,567	+ 4,2

Donc, dans les mélanges d'alcool et d'aniline, c'est la formule de Verdet qui l'emporte de beaucoup sur les deux autres.

Mélanges d'aniline et de benzène

Aniline $C_6H_5NH_2$

Pour ces mélanges, nous avons préparé une nouvelle quantité d'aniline, purifiée de la même manière que l'aniline des mélanges précédents ; elle nous a donné tout à fait la même densité $d_4^{25°} = 1{,}0174$. Elle a donc toute chance de posséder le même indice de réfraction et la même rotation magnétique.

Benzène C_6H_6

Le benzène employé a été redistillé (nous avons recueilli la partie qui distillait entre 79° et 81°). Nous nous sommes assurée qu'il est bon, en prenant sa rotation magnétique.

$\alpha = 10{,}911$ (moyenne de 64 lectures faites en 4 séries d'expériences) ;

D'où

$$m = 11{,}105.$$

Nos mesures sont très voisines de celles de Humburg :

$$m = 11{,}06\ (^1)$$

et de Schœnrock :

$$m = 11{,}23\ (^2).$$

(1) Zeit. Physick. Ch., 1893, t. XII, p. 403.

(2) Zeit. Physick. Ch., 1893, t. XI, p. 758.

Discussion du tableau général n° 9

TABLEAU N° 9

p	$d_4^{25°}$	α	n	$\frac{n}{\alpha}$
0,000	0,8725	10,911	1,6374	0,150
11,893	0,8886	11,468	1,6457	0,144
22,102	0,9026	11,854	1,6533	0,139
34,378	0,9202	12,356	1,6627	0,133
40,177	0,9284	12,622	1,6674	0,132
52,061	0,9459	13,100	1,6772	0,128
61,486	0,9598	13,477	1,6844	0,125
71,607	0,9747	14,005	1,6928	0,121
80,972	0,9889	14,477	1,7005	0,117
88,176	0,9997	14,829	1,7067	0,115
100,00	1,0174	15,338	1,7173	0,114

Nous avons préparé neuf mélanges d'aniline et de benzène. Nous désignons par p la quantité d'aniline contenue dans 100 grammes de mélange.

L'angle de polarisation magnétique augmente avec la concentration suivant l'expression.

$$\alpha = 0{,}0_4 9\, p^2 + 0{,}03465\, p + 11{,}043 \quad \text{(IX)}$$

Cette équation déduite par la méthode d'interpolation de Lagrande (nous avons pris les mélanges de 11 %, 52 % et 88 %) nous donne l'angle α avec une erreur négligeable, comme il appert du tableau suivant :

p	α	α_c	$\alpha - \alpha_c$	$\pm \varepsilon$ %
0,000	10,911	11,042	— 0,131	— 1,22
11,893	11,468	11,468	—	—
22,102	11,854	11,853	+ 0,001	+ 0,01
34,378	12,356	12,340	+ 0,016	+ 0,13
40,171	12,622	12,688	— 0,058	— 0,45
52,061	13,100	13,102	— 0,002	— 0,01

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
61,486	13,477	13,513	— 0,036	0,26
71,607	14,005	13,985	— 0,020	+ 0,14
80,972	14,477	14,439	+ 0,038	+ 0,26
88,176	14,829	14,817	+ 0,012	+ 0,11
100,00	15,338	15,407	— 0,069	0,44

C'est la formule de Verdet, calculée symétriquement, qui nous donne les meilleurs résultats.

Application de la formule de Verdet :

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
11,893	11,468	11,161	+ 0,307	+ 2,67
22,102	11,854	11,800	+ 0,054	+ 0,45
34,378	12,356	12,321	+ 0,035	+ 0,28
40,177	12,622	12,568	+ 0,054	+ 0,43
52,061	13,100	13,094	+ 0,006	+ 0,05
61,486	13,477	13,520	— 0,043	— 0,32
71,607	14,005	13,903	+ 0,016	+ 0,11
80,972	14,477	14,424	+ 0,053	+ 0,37
88,176	14,824	14,767	0,057	0,38

La formule en poids nous donne des résultats un peu moins bons.

Résultats de la formule en poids:

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
11,893	11,468	11,438	0,020	0,26
22,102	11,854	11,890	— 0,036	— 0,30
34,378	12,356	12,433	— 0,077	— 0,62
40,177	12,622	12,689	— 0,067	— 0,53
52,061	13,100	13,216	— 0,116	— 0,89
61,486	13,477	13,633	— 0,156	— 1,18
71,607	14,005	14,081	— 0,076	— 0,54
80,972	14,477	14,784	— 0,307	— 2,12
88,176	14,829	14,814	0,015	0,10

La formule en molécules se comporte moins bien que les deux autres.

Résultats de la formule en molécules :

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
11,893	11,468	11,357	+ 0,111	+ 1,0
22,102	11,854	11,755	+ 0,099	+ 0,8
34,378	12,356	12,255	+ 0,101	+ 0,8
40,177	12,622	12,500	+ 0,122	+ 1,0
52,061	13,100	12,743	+ 0,357	+ 2,7
61,486	13,477	13,434	+ 0,043	+ 0,3
71,607	14,005	13,905	+ 0,100	+ 0,7
80,972	14,477	14,367	+ 0,110	+ 0,8
88,176	14,824	14,722	+ 0,102	+ 0,7

DEUXIÈME PARTIE

RELATION
entre la réfraction et la rotation magnétique des dissolutions

De la Rive fit un nombre très limité d'expériences et remarqua que les substances qui ont une forte polarisation magnétique ont aussi un grand indice de réfraction ; mais il constata encore de notables exceptions. Avec son hypothèse sur la polarisation magnétique, il essaya de rattacher le pouvoir magnétique à la puissance réfractive. (Nous avons exposé ses idées dans la partie historique de notre travail.)

Les lois auxquelles sont soumises les variations des pouvoirs rotatoires magnétiques étant très simples, Verdet crut tout d'abord très plausible cette idée de la Rive, que l'action des forces magnétiques s'exerce plutôt directement sur l'éther intermoléculaire que sur

la matière pondérable. Il en conclut qu'il devait exister une relation simple entre le pouvoir rotatoire magnétique et l'indice de réfraction ; on sait en effet que l'indice de réfraction « peut être pris pour mesure de la racine carrée de la densité de l'éther » (Verdet.)

L'expérience avait donné le résultat contraire de celui qu'il supposait : il avait reconnu que, d'une manière générale, les substances douées d'une forte réfraction possèdent un grand pouvoir magnétique, sans qu'il y ait de rapport constant entre les deux ordres de propriétés. Il avait aussi observé d'importantes exceptions : le nitrate d'ammonium, dont la rotation magnétique est très faible, a un fort indice de réfraction, les dissolutions de chlorure de calcium, de carbonate de potassium et de chlorure d'ammonium, qui ont des indices de réfraction presque égaux, ont des rotations magnétiques très différentes.

Plus Verdet nie d'une manière catégorique tout rapport simple entre l'indice de réfraction et la polarisation magnétique, plus Henri Becquerel prétend l'avoir trouvé.

Dans les *Annales de Chimie Physique* (5ᵉ série, t. XII, p. 34, 1877), Henri Becquerel nous donne une table des indices de réfraction et des polarisations magnétiques d'une soixantaine de corps purs ou de dissolutions. D'après ce tableau, on voit que les pouvoirs rotatoires magnétiques des corps croissent en général en même temps que les indices de réfraction. Henri Becquerel recherche la relation simple qui les lie. Il laisse de côté les corps en dissolution et les corps magnétiques pour lesquels le phénomène doit être plus complexe, et, pour les corps purs diamagnétiques, il emploie un mode de comparaison graphique :

par ce procédé, Becquerel n'a pu discerner aucune relation simple entre les deux propriétés pour les corps dont les indices sont inférieurs à celui de CS_2 ($n_D = 1.6249$) ; mais, lorsqu'on arrive aux corps à très grand indice de réfraction, des points se placent de façon à figurer une courbe continue qu'on peut assimiler à la courbe dont l'équation est :

$$y = An^2 (n^2 = 1)$$

De tout cela, Becquerel conclut qu'il devait exister une relation simple entre l'indice de réfraction des corps et leur rotation magnétique. Des idées théoriques qu'il espérait préciser plus tard l'ont conduit à choisir pour les corps purs diamagnétiques le rapport

$$\frac{\alpha}{n^2 (n^2 - 1)}$$

comme la rotation cherchée ; (α étant l'angle de polarisation du corps et n est son indice de réfraction).

La rotation du plan de polarisation d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, traversant l'unité d'épaisseur d'une substance, selon les conclusions de H. Becquerel, est proportionnelle à la fonction $n^2 (n^2 - 1)$ de l'indice de réfraction correspondant.

Le quotient $\frac{\alpha}{n^2 (n^2 - 1)}$ est, d'après lui, un nombre qui caractérise la nature chimique d'une substance ; ainsi les corps (il s'agit des corps purs) d'une même famille chimique ou les composés d'une même substance chimique ont sensiblement le même rapport ; mais il arrive aussi que des corps, dont les rotations magnétiques, la nature chimique et les indices de réfraction sont très différents, donnent sensiblement le même nombre pour ce rapport.

Becquerel applique toutes ces considérations aux

dissolutions qu'il a étudiées : « le rapport $\frac{\alpha}{n^2 (n^2 - 1)}$ varie d'une dissolution à l'autre ; mais, pour les dissolutions d'un même sel, on a des nombres très voisins les uns les autres, qui croissent à mesure que la proportion de sel augmente dans la dissolution ».

Les conditions expérimentales ne nous ont permis d'étudier les corps qu'à l'état de dissolution ; nous n'avons donc pu rechercher, avec le nombre très modeste des expériences du présent travail, jusqu'à quelle limite est vérifiée la relation de H. Becquerel qu'en opérant sur des solutions. On verra plus loin, dans la conclusion, que nos expériences nous ont conduit à ne reconnaître aucune relation simple, nette entre la polarisation magnétique des corps et leurs indices de réfraction. Pour les corps que nous avons étudiés, le rapport $\frac{\alpha}{n^2 (n^2 - 1)}$ ne varie pas toujours tout à fait comme l'avait supposé Becquerel.

Outre cela (1) cherchant si la rotation magnétique moléculaire déduite de dissolutions différemment concentrées d'un même sel est troublée par la variation assez notable de l'indice de réfraction de ces dissolutions, Becquerel s'exprime ainsi : « Chaque molécule peut être considérée comme apportant avec elle son indice propre, puisque l'indice de la dissolution augmente proportionnellement au poids du sel contenu dans un même volume, c'est-à-dire proportionnellement à la quantité de matière dissoute. Dès lors, dans la détermination du pouvoir rotatoire moléculaire, il

(1) *Annales de Chimie et Physique*, 5e série, t. XII, p. 46, 1877).

n'y a qu'un seul indice de réfraction à considérer, un indice moléculaire qui reste le même pour un même corps, quels que soient les indices de ses dissolutions plus ou moins concentrées. »

Dans la discussion de nos mesures, on verra que, non seulement les indices moléculaires pour un même corps ne sont pas constants, mais encore que leur variation assez considérable n'influe pas sur le pouvoir polarisant.

Indices de réfraction

L'indice de réfraction n de chaque substance étudiée a été déterminé avec le réfractomètre de Pulfrich, appareil à réflexion totale.

La température à laquelle nous avons opéré était de 25° constante à 0°2 près ; elle était entretenue par un courant d'eau circulant autour du prisme réfringent et chauffant le liquide à étudier au moyen d'un dé en nickel argenté, que nous avons remplacé par un dé en verre, lorsque nous avons travaillé avec des acides forts. Les indices ont été pris par rapport à la raie D du sodium. Le prisme réfringent que nous avons employé a pour indice 1.75184.

L'appareil est excellent et nous pouvons affirmer juste la 4e décimale de nos indices.

Expliquons comment nous avons obtenu les valeurs G, N, M, qu'on rencontrera plus loin.

La réfraction spécifique d'une substance dépend, comme on le sait, des règles pour la définir.

Soit C la réfraction spécifique d'un corps pur ; d'après la relation de Gladstone, nous avons :

$$C = \frac{n - 1}{d},$$

expression indépendante de la température, à condition que n et d soient mesurées exactement à la même température. Cette formule a été employée seulement dans un genre de calculs fait pour les mélanges d'aniline et de benzène.

La réfraction spécifique, $\mathcal{N}$, de nos corps purs a été déterminée par la relation Lorentz :

$$\mathcal{N} = \frac{n_2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

On sait que $\mathcal{N}$ est une constante physique qui est indépendante de la température, à condition que l'indice n et la densité d soient pris à la même température. Cette expression basée sur la théorie électro-magnétique de la lumière, nous représente le volume qu'occuperait la substance s'il n'y avait pas d'espace intermoléculaire.

Au moyen de cette formule, nous avons déterminé les réfractions spécifiques des solutions, $\mathcal{N}_{sol.}$, et la réfraction spécifique de l'eau, $\mathcal{N}_{eau}$.

La réfraction spécifique d'un corps dissous (nous la désignons pour abréger par $\mathcal{N}$) s'obtient à l'aide de la règle des mélanges de Biot et Arago qui s'applique très exactement dans ce cas :

$$\mathcal{N}_{sol} = p\,\mathcal{N} + (100 - p)\,\mathcal{N}_{eau}$$

Par la lettre $\mathcal{M}$, nous désignerons la réfraction moléculaire ;

$$\mathcal{M} = \mathcal{N} \times \mathrm{M}$$

M est le poids moléculaire du corps anhydre.

Dans certains tableaux figurent encore la valeur de N qui représente la normalité exacte de la solution ; c'est-à-dire le nombre des molécules M dissoutes dans un litre.

$$\mathrm{N} = \frac{10.\,p.\,d.}{\mathrm{M}}$$

Par une dizaine de mesures, nous avons trouvé, comme indice moyen, n_o, de l'eau, la valeur :

$$n_o = 1{,}33255$$

Prenant dans les tables de Landolt-Bœrnstein, la densité de l'eau à 25°,

$$d_o = 0{,}99707.$$

nous avons trouvé pour la réfraction spécifique de l'eau :

$$N_{eau} = 0{,}20604$$

Discussion des expériences

Tableau n° 10

Chlorure de lithium

p	α	N	n	$\mathcal{N}$	$\mathcal{M}$	$\frac{n}{\alpha}$	$\frac{\alpha}{n^2(n^2-1)}$
10,677	5,778	2,671	1,3565	0,2048	8,695	0,235	3,738
21,102	6,841	5,652	1,3838	0.2033	8,633	0,202	3,902
29,443	7,147	8,195	1,3993	0,2018	8,570	0,188	3,969
31,504	7,694	8,936	1,4069	0,2006	8,514	0,183	3,981
36,356	8,014	10,519	1,4153	0,2003	8,506	0,177	3,989
37,653	—	—	1,5690	—	—	—	—
40,755	8,457	12,218	1,5751	0,3376	1,4333	0,186	2,302
43,328	8,635	13,158	1,5800	0,3262	13,852	0,183	2,314

En examinant le tableau n° 10, dans lequel nous avons surtout les valeurs qui dépendent de l'indice de réfraction, on reconnaît aussitôt que l'indice varie régulièrement de

$$n = 1{,}3565$$

pour une concentration de 10,677 jusqu'à

$$n = 1{,}4153$$

pour une concentration de 36,356.

Dès lors, on constate un accroissement bien plus accentué : ainsi l'indice monte à

$n = 1{,}5751$

pour une dissolution de $p = 40{,}755$.

Après cette élévation considérable de sa valeur, il continue à augmenter lentement en même temps que p augmente : pour la solution de 43 %, il est de $n = 1{,}5800$.

On le voit, dans l'intervalle de 36 % à 40 %, il est très probable qu'il se produit un changement dans les propriétés optiques de la dissolution : le dissolvant ou bien le corps dissous perdent les propriétés qu'ils avaient jusqu'alors, autrement nous ne pourrions pas nous expliquer les variations si étranges de n dans cette région.

Désirant restreindre l'intervalle où se font ces variations considérables de l'indice et cherchant également si l'indice y augmente brusquement ou bien y varie d'une manière continue, nous avons fait une nouvelle expérience concernant l'indice ; nous avons préparé une dissolution de 37,653 % qui nous a donné un indice de réfraction :

$n = 1{,}5690$

Donc, pour une valeur de p comprise entre 36,356 et 37,653 %, ce qui représente une solution déjà bien concentrée, il se fait un changement brusque dans la valeur de l'indice de réfraction.

Tâchons de nous expliquer les causes de cette variation si intéressante. Cherchons si le volume moléculaire n'en est pas l'auteur.

Appelons :

M, le poids moléculaire du corps dissous anhydre (pour le chlorure de lithium M = 42,46) ; S, la quantité d'eau qui dissout le poids M du corps ; on a :

$$\frac{p}{100 - p} = \frac{M}{S}$$

Le volume moléculaire V peut s'exprimer :

$$V = \frac{M + S}{d} - \frac{S}{d_o}$$

Cette formule très sensible (une petite erreur expérimentale change de suite sa grandeur) nous donne un volume moléculaire presque constant. Comme volume moléculaire moyen, nous trouvons (Cf. les nombres suivants) :

$$V_m = 19{,}756$$

p	V
10,677	18,034
21,102	17,704
29,443	19,962
31,504	21,921
36,356	20,521
40,755	19,936
43,328	20,215

Nous voyons donc que ce n'est pas un changement de volume moléculaire qui produit la variation de l'indice de réfraction.

Calculons les hydrates qui se forment ; la composition de la solution peut s'écrire :

$$M + x\,H_2O\,;$$

donc :

$$\frac{p}{100 - p} = \frac{M}{18{,}016\,x}$$

d'où on peut tirer x, c'est-à-dire l'hydratation moyenne de la solution.

Ainsi, nous avons :

p	$x\ H_2O$
10,677	19,716
21,102	8,812
29,443	5,648
31,504	5,124
36,356	4,125
37,653	3,652
40,755	3,426
43,328	3,083

Remarquons que la variation brusque de l'indice de réfraction a l'air de se produire au moment où la composition de la solution est :

$$LiCl\ 4H_2O$$

Constatons ensuite que les causes (la formation d'un hydrate $4H_2O$) qui ont tant fait varier l'indice de réfraction n'influent pas sur le pouvoir magnétique ; l'angle de polarisation dans cet intervalle comme dans tous les autres, augmente régulièrement, c'est-à-dire, proportionnellement à p.

De tout cela, nous pouvons conclure qu'il ne peut pas exister une relation *nette et générale* entre α et n pour le chlorure de lithium, car les variations de l'indice de réfraction n'influent pas du tout sur la polarisation magnétique.

Il semble que chacune de ces propriétés varie indépendamment de l'autre.

Le rapport $\frac{n}{\alpha}$, donné dans le tableau général N° 10, diminue graduellement jusqu'à la concentration de 36 %, puis sa valeur augmente brusquement, pour décroître ensuite plus lentement. Ce rapport n'a donc pas une allure continue, ou plutôt, il n'a pas une marche régulière.

Si l'on se borne aux concentrations faibles, on peut affirmer à juste titre qu'il y a une relation nette entre l'indice de réfraction et la polarisation magnétique ; mais, en poussant jusqu'aux concentrations extrêmes, il est permis de conclure qu'il n'existe aucune relation. Les opinions contraires de Verdet et de H. Becquerel proviennent sans doute ce ce qu'ils ont étudié des corps dans des limites différentes de concentration.

Nous avons pu calculer une relation linéaire entre α et n, spécifique pour le chlorure de lithium et vérifiée seulement jusqu'à la concentration de $p = 36$ %. Nous avons démontré que l'angle de polarisation magnétique augmente linéairement avec la concentration. Nous avons appliqué la même discussion graphique pour suivre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration $n = f(p)$.

Nous avons remarqué que, avant d'avoir subi une variation brusque dans sa grandeur, n augmente aussi linéairement avec la concentration. Pour le prouver, cherchons l'expression suivant laquelle sa valeur augmente.

En appliquant le procédé des moindres carrés, nous avons trouvé que n augmente jusqu'à $p = 36$ % suivant l'expression

$$n = 0{,}00229\ p + 1{,}333 \ldots \quad (X)$$

Remarquons que le terme constant diffère peu de la réfraction de l'eau.

D'après le tableau suivant, on voit que cette équation représente exactement la droite expérimentale ; l'erreur % est négligeable. n_c est l'indice calculé d'après la formule.

p	n	n_c	$(n - n_c)$	$\pm \varepsilon$ %
10,677	1,3565	1,3577	— 0,0012	— 0,09
21,102	1,3838	1,3816	+ 0,0022	+ 0,16
29,433	1,3993	1,4006	— 0,0013	— 0,09
31,504	1,4069	1,4054	+ 0,0015	+ 0,11
36,356	1,4153	1,4164	— 0,0011	— 0,08

Puisque, dans cette région, α et n sont reliés linéairement à p, on voit tout de suite qu'il doit exister une relation linéaire entre ces deux propriétés. Il suffit d'éliminer p entre les deux expressions :

$$\alpha = 0{,}0878\, p + 4{,}859 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

$$n = 0{,}00229\, p + 1{,}3333. \quad . \quad . \quad . \quad (X)$$

On trouvera pour $\alpha = f(n)$ l'expression

$$\alpha = 38{,}4083\, n - 46{,}3509 \quad . \quad . \quad . \quad (XI)$$

qui est vérifiée de 10 °/₀ jusqu'à 36 °/₀.

Tableau n° 11

p	α	α_c	$(\alpha_c - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
10,677	5,778	5,752	+ 0,026	+ 0,45
21,102	6,841	6,779	+ 0,042	+ 0,61
29,443	7,447	7,400	+ 0,047	+ 0,63
31,504	7,694	7,686	+ 0,008	+ 0,10
36,356	8,014	8,008	+ 0,006	+ 0,07

D'après l'erreur donnée dans le tableau précédent n° 11, on voit que α_c, l'angle de polarisation calculé par l'expression précédente, diffère très peu de α trouvé expérimentalement. Nous avons donc bien une relation simple (relation XI) entre ces deux grandeurs.

Pour les solutions de $p = 37$ % jusqu'à $p = 43$ %, l'indice de réfraction augmente de nouveau proportionnellement à la quantite de sel dissous, (c'est indiqué par le graphique), mais suivant une relation mathématique différente de la relation précédente (X) ; et, si

nous avions cherché la relation unissant α et n, nous aurions obtenu pour $\alpha = f(n)$ une expression différente de celle trouvée précédemment (relation XI).

Le rapport

$$\frac{\alpha}{n^2 (n^2-1)},$$

donné dans le tableau général n° 10 ne varie pas comme le supposait Becquerel. Ce rapport, au commencement, semble se comporter comme il l'indique : il croît à mesure que la proportion de sel augmente dans la solution. A partir de la solution à 36 %, le rapport diminue très vite.

La réfraction spécifique N de chlorure de lithium décroît régulièrement pour les normalités N qui varient entre 2.671 et 10.519. La variation brusque de n influe aussi sur la grandeur de N : celle-ci augmente considérablement pour la normalité de 12.218 et diminue ensuite.

On remarque (voir tableau n° 10) que la réfraction moléculaire M n'est pas constante. H. Becquerel croyait que la réfraction spécifique (ou moléculaire) reste la même pour un même corps, quels que soient les indices de ses dissolutions plus ou moins concentrées. Nous avons observé que la réfraction moléculaire varie de la même manière que la réfraction spécifique et nous avons constaté que sa variation ne trouble pas du tout la marche régulière de la rotation magnétique.

Azotate d'ammonium

Discussion du tableau général n° 12

TABLEAU N° 12

Azotate d'ammonium

p	α	N	n	$\mathcal{N}$	M	$\frac{n}{\alpha}$	$\frac{\alpha}{(n^2(n^2-1)}$
10,485	4,801	1,362	1,3455	0,1986	15,897	0,280	3,273
12,096	4,777	1,574	1,3458	0,1926	15,420	0,282	3,251
20,589	4,726	2,786	1,3582	0,1905	15,253	0,287	3,033
27,553	4,693	3,835	1,3680	0,1915	15,326	0,291	2,877
49,378	4,505	7,548	1,3999	0,1899	15,164	0,304	2,761
52,568	—	—	1,4035	—	—	—	—
62,030	4,433	9,972	1,5656	0,2823	22,597	0,353	1,246

D'après ce tableau, on voit que l'indice de réfraction augmente d'une manière continue jusqu'à la concentration de 49 %. Pour la concentration plus forte, il augmente très vite en valeur ; ainsi :

$$p = 49.378,\ n = 1.3999$$
$$p = 62.030,\ n = 1.5656$$

Nous avons voulu savoir plus exactement comment se fait ce changement. Nous avons préparé une nouvelle solution de 52.568 dont nous avons pris l'indice de réfraction ; elle nous a donné : $n = 1.4035$.

Nous pouvons tirer ici la même conclusion que nous avons formulée précédemment pour le chlorure de lithium : dans l'intervalle de concentration compris entre 52.568 et 62.030 %, il se produit un changement dans les propriétés optiques de la dissolution de NH_4NO_3, qui fait varier considérablement la valeur de l'indice de réfraction.

Le volume moléculaire V (Cf. les nombres suivants) reste sensiblement constant pour toutes les dissolutions

de l'azotate d'ammonium. Volume moléculaire moyen $V_m = 50.745$. Ce n'est donc pas le volume moléculaire qui en est la cause.

p	V	$x\,H_2O$	
10,485	48,917	37,778	
12,096	52,200	32,291	
20,589	49,311	17,180	
27,553	49,648	11,684	
49,378	53,260	4,555	
52,568	—	4,010	$3\,H_2O$
62,030	51,134	2,720	
Moyenne	$V_m = 50,745$		

La composition de la solution peut s'écrire :

$$M + x\ H_2O.$$

Nous devons calculer l'hydratation moyenne de chacune des dissolutions de l'azotate d'ammonium ; les résultats figurent dans les colonnes précédentes. Nous voyons que le changement brusque de l'indice de réfraction semble se produire aux environs de la composition.

$$NH_4NO_3 + 3\ H_2O.$$

L'indice de réfraction, avant de subir cette variation considérable dans sa valeur, augmente linéairement avec la concentration, c'est-à-dire que

$$n = f(p)$$

est une fonction du premier degré. En effet, par le procédé très précis des moindres carrés, nous avons calculé l'expression :

$$n = 0{,}00132\ p + 1{,}3306 \quad . \quad . \quad . \quad \text{(XII)}$$

qui correspond très bien aux points expérimentaux comme l'indique le tableau suivant :

Tableau n° 13

p	n	n_c	$(n - n_c)$	$\pm \varepsilon$ %
10,485	1,3455	1,3445	+ 0,0010	+ 0,07
12,096	1,3458	1,3466	— 0,0008	— 0,06
20,589	1,3582	1,3579	+ 0,0003	+ 0,06
27,553	1,3680	1,3671	+ 0,0009	+ 0,07
48,378	1,3999	1,3959	+ 0,0040	+ 0,28
52,568	1,4035	1,4001	+ 0,0034	+ 0,25

Cette expression se vérifie seulement entre les concentrations de 10 % et 52 %.

En discutant les variations de l'angle de polarisation magnétique de l'azotate d'ammonium, nous avons dit que l'angle α varie toujours linéairement avec p, suivant l'expression II. Nous venons de trouver que n augmente linéairement avec p, suivant l'expression XII, mais seulement jusqu'à la concentration de $p = 52{,}568$. Donc, en éliminant p entre ces deux équations, nous obtenons une relation du premier degré entre α et n :

$$\alpha = 12{,}119 - 5{,}444\, n. \quad . \quad . \quad . \quad \text{(XIII)}$$

Le tableau 14 fait voir qu'en effet α peut exactement se calculer en partant de n.

Tableau n° 14

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
10,485	4,801	4,794	+ 0,007	+ 0,15
12,096	4,777	4,792	— 0,015	— 0,31
20,589	4,726	4,725	+ 0,001	+ 0,02
27,553	4,693	4,671	+ 0,022	+ 0,47
48,378	4,505	4,498	+ 0,007	+ 0,16

Nous avons aussi tâché de trouver par tâtonnement une relation entre α et n de forme plus générale. C'est ainsi que nous avons avons essayé les diverses formules ci-dessous :

$$\frac{\frac{\alpha}{n^2-1}}{\frac{n^2\pm x}{}} = \text{const}$$

p	$x=+1$	$x=-2$	$x=+2$	$x=+3$	x -3
10,485	10,63	1,89	13,40	16,45	1,17
12,096	10,42	1,95	18,59	16,06	1,23
20,589	10,25	1.96	20,85	15,77	1,24
27,553	10,08	1,40	21,51	15,47	0,80
49,378	7,41	1,60	22,44	16,05	0,98
69,030	8,40	2,35	22,57	12,75	0,28

Aucune de ces formules ne fournit de résultats satisfaisants.

Le rapport $\frac{n}{\alpha}$, donné dans le tableau général, varie régulièrement jusqu'à la concentration de 52 % ; au delà, il croît considérablement. Cela est dû à ce que n ne varie linéairement avec p que jusqu'à une certaine limite et subit ensuite une hausse brusque. Il nous est permis de conclure qu'il ne peut pas exister de relation générale entre α et n pour l'azotate d'ammonium ; car, dans l'intervalle où se fait la variation de n, la polarisation magnétique continue toujours à diminuer linéairement avec la concentration. Il semble donc que la polarisation magnétique et la propriété réfractive de l'azotate d'ammonium ne dépendent pas constamment l'une de l'autre : chacune d'elles peut, dans certains cas, varier indépendamment.

La réfraction spécifique N et moléculaire M de l'azotate d'ammonium ne diminuent que lentement, quand la concentration croît, sauf pour la solution la plus concentrée qui manifeste un brusque accroissement.

La supposition de H. Becquerel, que l'indice moléculaire reste constant pour toutes les dissolutions d'un même sel, ne se vérifie pas : pour les dissolutions qu'on peut faire à un haut degré de concentration, l'indice moléculaire augmente.

Le rapport de H. Becquerel

$$\frac{\alpha}{n^2\,(n^2-1)}$$

décroît avec l'augmentation de p ; sa diminution devient grande surtout pour la solution la plus concentrée.

Chlorure de potassium

Discussion du tableau n° 15

Tableau n° 15

I. Chlorure de potassium

p	α	N	n	$\mathcal{N}$	$\mathcal{M}$	$\frac{n}{\alpha}$	$\frac{\alpha}{n^2(n^2-1)}$
10,345	5,368	1,488	1,3466	0,1368	10,198	0,251	3,640
19,143	5,834	2,886	1,3587	0,1519	11,320	0,232	3,735
25,830	6,175	4,099	1,3683	0,1454	10,840	0,222	3,781

L'indice de réfraction du chlorure de potassium varie linéairement avec la concentration ; il faut donc que $n = f(p)$ soit une expression linéaire. En effet, par le procédé des moyennes distances, nous avons trouvé :

$$n = 0{,}0014\,p + 1{,}3321 \quad \ldots\ldots \text{(XIV)} ;$$

c'est une droite qui passe exactement par les points expérimentaux, ainsi qu'il résulte des nombres suivants :

p	n	n_c	$(n - n^c)$	$\pm\varepsilon$ %
10,345	1,3466	13,466	—	—
19,143	1,3587	1,3589	0,0002	— 0,01
25,830	1,3683	1,3683	—	—

Entre les limites de concentration dans lesquelles la solubilité du chlorure de potassium nous a permis de l'étudier, l'angle de polarisation et l'indice de réfraction augmentent tous les deux linéairement avec la concentration. Il s'ensuit qu'il y a entre α et n dans ces limites une relation du premier degré. Pour trouver la relation en question, nous avons éliminé la valeur de p entre l'équation de $\alpha = f(p)$. . . (III) et celle de $n = f(p)$. . . (XIV). Nous obtenons ainsi :

$$\alpha = 37{,}1881\ n - 44{,}703 : \quad \ldots . \text{ (XV)}$$

Il résulte de tout cela que, pour le chlorure de potassium, on peut très bien remplacer α par n et inversement. C'est ainsi que nous avons supposé n connu et, par l'expression ci-dessus, nous avons cherché l'angle de polarisation correspondant. Le tableau suivant nous fait voir que cette expression se vérifie bien.

Tableau n° 16

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
10,345	5,368	5,377	— 0,009	— 0,17
19,143	5,834	5,824	+ 0,010	+ 0,17
25,830	6,175	6,182	— 0,007	— 0,11

Les réfractions spécifique et moléculaire sont suffisamment constantes pour qu'on ait le droit d'en prendre la moyenne :

$$N_m = 0{,}1447$$
$$M_m = 10{,}786$$

Pour le chlorure de potassium, la supposition de H. Becquerel concernant la réfraction moléculaire est vérifiée. Son rapport $\frac{\chi}{n^2 (n^2 - 1)}$ augmente avec l'élévation de la concentration, ainsi qu'il l'indique.

Chlorure de sodium

Ce sel nous a donné les mêmes résultats que le chlorure de potassium.

Discussion du tableau n° 15

Tableau du Chlorure de sodium

p	α	N	n	$\mathcal{N}$	$\mathcal{M}$	$\frac{n}{\alpha}$	$\frac{\alpha}{n^2(n^2-1)}$
24,292	6,564	4,900	1,3758	0,1571	9,183	0,210	3,884
11,410	5,647	2,124	1,3524	0,1391	8,131	0,240	3,726
18,300	6,132	3,543	1,3648	0,1575	9,204	0,223	3,815

L'indice de réfraction varie linéairement avec p. La fonction $n = f(p)$ est une droite ayant pour équation :

$$n = 0{,}00182\ p + 1{,}331 \quad . \ . \ . \ . \ \text{(XVI)}$$

qui est bien vérifiée. Cf. l'erreur relative % ci-dessous.

p	n	n_c	$(n - n_c)$	$\pm \varepsilon$ %
10,410	1,3524	1,3518	+ 0,0006	+ 0,04
18,300	1,3648	1,3642	+ 0,0006	+ 0,04
24,292	1,3758	1,3751	+ 0,0007	+ 0,05

Ici encore, nous avons une relation du premier degré unissant n et α. Pour la trouver, nous avons éliminé p entre l'expression IV (première partie) et l'équation XVI et il en résulte :

$$\alpha = 39{,}1875\ n - 47{,}346 \quad . \ . \ . \ \text{(XVII)}$$

Cette relation est bien vérifiée dans nos limites de concentration (cf. les nombres suivants) ; l'erreur est négligeable.

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
10,410	5,647	5,651	— 0,004	— 0,04
18,300	6,132	6,134	— 0,002	— 0,03
24,292	6,564	6,569	— 0,005	— 0,07

La réfraction spécifique moyenne est $\mathcal{N} = 0{,}1512$. La réfraction moléculaire est aussi sensiblement constante; sa moyenne s'élève à

$$\mathcal{M} = 8{,}839.$$

Le rapport de H. Becquerel varie bien dans le sens qu'il avait prévu : il augmente avec la concentration.

Acide chlorhydrique

Etude du tableau général n° 17

p	α	N	n	$\mathcal{N}$	$\mathcal{M}$	$\frac{n}{\alpha}$	$\frac{\alpha}{n^2(n^2-1)}$
14,319	6,101	4,186	1,3653	0,2317	8,448	0,306	3,789
20,697	6,660	6,229	1,3801	0,2303	8,400	0,207	3,864
25,568	7,117	7,882	1,3924	0,2293	8,363	0,196	3,910

Si on étudie n en fonction de la concentration, on trouve que l'indice de réfraction augmente linéairement avec la concentration, suivant l'expression

$$n = 0{,}00241\, p + 1{,}3306. \quad . \quad . \quad \text{(XVIII)}$$

A l'aide de cette équation, on calcule des valeurs pour l'indice qui diffèrent très peu de celles données par l'expérience. Voir les nombres suivants :

p	n	n_c	$(n - n_c)$	$\pm \varepsilon\ \%$
14,319	1,3653	1,3651	+ 0,0002	+ 0,01
20,697	1,3801	1,3804	— 0,0003	— 0,01
25,568	1,3924	1,3922	+ 0,0002	+ 0,01

Dans la première partie nous avons vu que α de l'acide chlorhydrique varie aussi linéairement avec p, suivant l'expression

$$\alpha = 0{,}0903\, p + 4{,}802. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(V)}$$

En éliminant p entre cette équation et celle de n donnée plus haut, on aura comme résultat l'expression du premier degré entre α et n.

$$\alpha = 37{,}49\, n - 45{,}083 \quad . \quad . \quad . \quad \text{(XIX)}$$

Les quelques nombres dans le tableau n° 18 montrent qu'on peut calculer au moyen d'elle α avec une erreur relative % ne dépassant pas 0,04.

TABLEAU N° 18

p	α	α_c	$(\alpha - \alpha_c)$	$\pm \varepsilon$ %
14,319	6,101	6,098	+ 0,003	+ 0,04
20,697	6,660	6,657	+ 0,003	+ 0,04
25,568	7,117	7,120	— 0,003	— 0,04

Donc cette relation entre α et n est très bien vérifiée pour les dissolutions que nous avons étudiées ; nous ne pouvons rien dire des dissolutions plus concentrées que 25 % ou plus diluées que 14 %.

Dans ces mêmes limites le volume moléculaire des dissolutions de l'acide chlorhydrique est sensiblement constant. D'après ces quelques résultats qui suivent, on voit qu'on peut prendre pour volume moléculaire moyen $V_m = 20,27$.

N	x (H_2O)	V
4,186	12,398	20,05
6,229	7,756	20,37
7,882	5,893	20,38

Il résulte du tableau général n° 17 que la réfraction spécifique et moléculaire de HCl dissous décroissent légèrement quand la concentration s'élève.

Le rapport de H. Becquerel augmente en valeur avec la quantité d'acide dissous.

Acide sulfurique

Etude du tableau n° 19

TABLEAU N° 19

p	α	N	n	N	M	$\frac{\alpha}{n}$	$\frac{\alpha}{n^2(n^2-1)}$
18,972	4,823	2,187	1,3555	0,1360	13,344	3,559	3,140
36,327	4,723	4,701	1,3766	0,1366	13,395	3,431	2,785
62,523	4,478	9,692	1,4099	0,1371	13,445	3,176	2,280
80,130	4,331	14,136	1,5791	0,1886	18,497	2,742	1,163
94,917	3,917	17,680	1,5738	0,1787	17,529	2,488	1,071

Les dissolutions de l'acide sulfurique dans l'eau ne sont pas de véritables dissolutions: ce sont des combinaisons. Nous pouvons même dire que chacune des dissolutions est un nouveau corps : pour chaque dissolution, nous avons un autre volume moléculaire V, qui augmente à mesure que l'hydratation diminue. x caractérise le degré d'hydratation ; la composition du mélange étant exprimée par la formule $H_2SO_4 + x\ H_2O$.

p	x (H_2O)	V
18,972	23,258	37,059
36,327	9,543	40,301
62,523	3,264	44,211
80,130	1,350	46,348
94,717	0,304	51,073

Les indices de réfraction varient d'une manière tout à fait particulière. Tout d'abord, pour les dissolutions de normalité comprise entre N = 2,187 et N = 4,701, l'indice de réfraction augmente lentement ; pour les dissolutions un peu fortes, il augmente plus vite pour atteindre la valeur de $n = 1,5791$ pour N = 14,136. Pour la dissolution de N = 17,680, l'indice de réfraction

diminue jusqu'à $n = 1{,}5738$. Van de Willegen (1) avait mesuré les indices de réfraction des mélanges d'eau et d'acide à 18°5. A cette température, il a observé une marche de n analogue à celle que nous venons de décrire : il a trouvé que n augmente jusqu'à 1,4381 pour une dissolution de 93 % et que, pour une concentration de 97 %, il diminue jusqu'à $n = 1{,}4367$.

Les réfractions spécifique et moléculaire ne sont pas constantes : m augmente de 13,344 à 13,445 pour des normalités allant de $N = 2{,}187$ à 2,692. Pour la dissolution de $N = 14{,}136$, m atteint sa plus grande valeur et diminue ensuite jusqu'à 14,529 pour la dissolution la plus concentrée.

Or, la polarisation magnétique et l'indice de réfraction ont des marches tout à fait différentes ; il n'existe aucune relation entre eux. Du rapport $\frac{\alpha}{n}$ on ne peut rien conclure.

La relation de H. Becquerel diminue rapidement de valeur avec l'augmentation de p.

Acide acétique

Etude du tableau général n° 20

p	α	N	n	$\mathcal{N}$	$\mathcal{M}$	$\frac{n}{\alpha}$	$\frac{\alpha}{n^2(n^2-1)}$
12,868	4,782	2,167	1,3417	0,2229	13,380	0,281	1,440
30,444	4,745	5,721	1,3535	0,2171	13,053	0,285	3,114
48,577	4,499	8,524	1,3640	0,2175	13,057	0,303	2,810
67,640	4,312	11,984	1,3724	0,2176	13,062	0,318	2,591
97,120	3,823	16,880	1,3701	0,2170	13,031	0,358	2,323

(1) Buchkremer, *Zeit. Physik. Ch.*, t. VI, p. 170, 1890.

L'indice de réfraction des solutions aqueuses de l'acide acétique varie de la même manière que l'indice de réfraction des dissolutions d'acide sulfurique : il augmente en valeur pour les 4 premières solutions et diminue pour la dissolution la plus concentrée (1).

La plus forte réfraction spécifique correspond à la dissolution de 12 °/₀, et la plus faible correspond à la dissolution la plus concentrée.

Il semble donc qu'il n'existe aucune relation simple entre l'indice de réfraction et la polarisation magnétique.

Le rapport de H. Becquerel ne varie pas régulièrement avec la concentration.

Mélange d'aniline et d'alcool absolu

Nous avons donné les indices de réfraction de ces différents mélanges dans la première partie (tableau n° 8). Suivons les variations de l'indice de réfraction en fonction de la concentration.

$$n = f(p)$$

L'indice augmente lentement avec p pour les mélanges de 9 % à 20 %. Il a subi un accroissement considérable à la concentration de 29 % ; aux concentrations suivantes il croît suivant la formule.

$$n = 0.0_{5}48\, p^2 + 0.00154\, p + 1.5158..... \qquad (XX)$$

Cette expression est calculée par la méthode d'interpolation de Lagrange. Nous avons pris pour les calculs les concentrations de 29 %, 50 % et 80 %. Cette relation du second degré est très bien vérifiée par l'expé-

(1) Une variation analogue de l'indice a été observée par Oppenheimer. Zeit. Physik. Ch., t. VI, p. 173, 1890.

rience: les indices calculés diffèrent très peu des indices trouvés expérimentalement. Voir les résultats donnés dans le tableau n° 21.

Tableau n° 21

p	n	n_c	$(n - n_c)$	$\pm \varepsilon$ %
29,707	1,5655	1,5655	—	—
36,370	1,5776	1,5781	— 0,0005	— 0,03
50,878	1,6061	1,6066	— 0,0005	— 0,03
59,609	1,6244	1,6246	— 0,0002	— 0,01
71,458	1,6499	1,6503	— 0,0004	— 0,02
80,992	1,6713	1,6713	—	—
88,728	1,6888	1,6902	— 0,0014	— 0,08
100,00	1,7173	1,7178	— 0,0005	— 0,03

Avec les mélanges d'aniline et d'alcool nous rencontrons le même phénomène que celui relaté plus haut pour les dissolutions de chlorure de lithium et d'azotate d'ammonium.

Dans l'intervalle de concentration de 20 à 30 %, il se fait un changement dans les propriétés réfractives du mélange qui modifie considérablement l'indice de réfraction. Dans cet intervalle l'indice varie de $n = 1.3993$ à $n = 1.5655$, variation maximum possible est 1,7173 — 1,3596). Pour restreindre l'intervalle, nous avons ajouté une expérience de concentration $p = 23{,}104$ pour laquelle $d = 0{,}8390$ et $n = 1{,}4091$.

Pendant que s'effectue la variation brusque de la valeur de l'indice, l'angle de polarisation passe de 5,847 à 6,784; il ne subit donc pas de changement remarquable, (variation maximum possible 15,338 — 4,139).

Dans l'intervalle considéré, l'indice de réfraction varie de 46,44 % de la variation maximum possible

$\left(100\,\frac{1{,}5655 - 1{,}3993}{1{,}6173 - 1{,}3596} = 46{,}44\right)$, l'angle de polarisation ne varie que de 8,37 % $\left(\frac{6{,}784 - 5{,}847}{15{,}338 - 4{,}139}\,100 = 8.37\right)$. Au contraire, entre les concentrations de 0 et 20 %, les mêmes écarts ne s'élèvent qu'à 11,10 % pour l'indice et 15,25 % pour la rotation magnétique ; c'est-à-dire qu'ici les deux grandeurs subissent sensiblement la même influence.

Il semble d'après cela que les causes qui font varier n, n'agissent pas sur l'angle de polarisation magnétique ; les propriétés réfractives et magnéto-rotatoires sont indépendantes l'une de l'autre.

Pour les mélanges de 29 % à 88 % n varie suivant l'expression donnée plus haut. On peut éliminer p^2 et p entre elle et la relation du second degré de α (relation VIII) donnée dans la première partie. On aura comme résultat final une relation du second degré entre α et n, valable entre les limites de concentration de 29 et 88 %.

Dans ces limites, le rapport de Becquerel varie régulièrement :

$p = 29{,}707$,	le rapport	$= 1{,}908$
$p = 36{,}370$,	—	$= 2{,}001$
$p = 50{,}878$,	—	$= 2{,}198$
$p = 59{,}609$,	—	$= 2{,}275$
$p = 71{,}458$,	—	$= 2{,}473$
$p = 80{,}992$,	—	$= 2{,}506$
$p = 88{,}728$,	—	$= 2{,}573$
$p = 100$,	—	$= 2{,}630$

Mélanges d'aniline et de benzène

Dans le tableau général figurant dans la première

partie, nous avons donné les indices de réfraction de ces mélanges ainsi que les indices de l'aniline et du benzène purs.

En cherchant à déterminer les variations de n en fonction de p

$$n = f(p),$$

nous sommes arrivée à l'expression du second degré.

(XXI). . . . $n = 0.0_5 2\, p^2 + 0.000\,69\, p + 1.6372$

qui représente très bien les variations de l'indice de réfraction. Le tableau n° 22 indique que cette formule nous donne n avec une erreur presque négligeable.

Tableau n° 22

p	n	n_c	$(n - n_c)$	ε %
0,000	1,6374	1,6372	+ 0,0002	+ 0,01
11,893	1,6457	1,6455	+ 0,0002	+ 0,01
22,102	1,6533	1,6534	— 0,0001	—
34,378	1,6627	1,6632	— 0,0005	— 0,03
40,177	1,6674	1,6671	+ 0,0003	+ 0,01
52,061	1,6772	1,6785	— 0,0013	— 0,08
61,486	1,6844	1,6871	— 0,0027	— 0,16
71,607	1,6928	1,6968	— 0,0040	— 0,24
80,972	1,7005	1,7011	— 0,0006	— 0,03
88,176	1,7067	1,7135	— 0,0068	— 0,40
100,00	1,7173	1,7262	— 0,0089	— 0,54

La formule précédente était calculée par la méthode d'interpolation de Lagrange, en prenant les mélanges de 11 %, 40 % et 80 %.

Supposons que $p = 0$, c'est-à-dire que le liquide soit formé de benzène pur, alors l'équation XXI ci-dessus devient

$$n = 1{,}6372$$

L'expérience nous donne précisément ce nombre pour le benzène pur. C'est là une coïncidence remarquable déjà rencontrée à propos du chlorure de lithium et de l'azotate d'ammonium, et nous pouvons la considérer comme un indice de la bonté de nos expériences.

Dans la première partie de ce travail, nous avons vu que α varie régulièrement avec p suivant l'expression

$$\alpha = 0{,}0_4\,9\,p^2 + 0{,}03465\,p + 11{,}043. \ldots \text{(IX)}$$

Nous venons de dire que

$$n = 0{,}0_5\,2\,p^2 + 0{,}00069\,p + 1{,}6372 \ldots \text{(XXI)}$$

Donc pour les mélanges d'aniline et de benzène α et n varient tous les deux d'une façon continue, il serait donc facile de trouver une relation du second degré entre α et n en éliminant p entre les deux précédentes formules.

Calculs faits pour les mélanges

Nous avons essayé de faire pour n les mêmes calculs que pour α : nous allons appliquer la formule en poids de Verdet et la formule moléculaire aux expressions de Gladstone,

soit $$G = \frac{n - 1}{d},$$

et de Lorentz-Lorenz

soit $$L = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{1}{d}$$

La formule en poids peut s'écrire :

$$100\ G = G_1\,p_1 + G_2\,p_2$$

G est la réfraction spécifique du mélange, calculée par la règle de Gladstone ;

G_1 est la réfraction spécifique du corps qui entre dans le mélange en poids p_1 ;

G_2 correspond au corps qui entre dans le mélange en poids p_2 ;

avec $p_1 + p_2 = 100$.

La formule en poids dans ce cas contient les densités et elle n'est donc plus une formule en poids, mais une formule en volume.

Résultats des calculs

p	100 G	G calculé	(G — G cal.)	$\pm \varepsilon$ %
11,893	72,660	72,750	— 0,09	— 0,05
22,102	72,377	72,487	— 0,110	— 0,15
34,378	72,015	72,172	— 0,157	— 0,22
40,177	71,898	72,026	— 0,128	— 0,18
55,061	71,590	71,723	— 0,133	— 0,19
61,486	71,310	71,481	— 0,171	— 0,24
71,607	71,075	71,223	— 0,148	— 0,21
80,972	70,840	70,985	— 0,145	— 0,20
88,176	70,690	70,801	— 0,111	— 0,16

De même

$$100\ L = L_1\ p_1 + L_2\ p_2$$

L est la réfraction s spécifique du mélange calculée par la règle de Lorentz ;

L_1 est la réfraction spécifique du corps qui entre dans le mélange en poids p_1 ;

L_2 correspond au corps qui y entre en poids p_2 ;

$(p_1 + p_2 = 100)$.

Résultats des calculs

p	100 L	L calc.	(100 L — L_c)	$\pm \varepsilon$ %
11,893	40,826	40,865	— 0,039	— 0,09
22,102	40,564	40,616	— 0,052	— 0,13
34,378	40,251	40,313	— 0,062	— 0,15
40,177	40,087	40,172	— 0,085	— 0,21

p	L 100	L calc.	$(100\,L - L_c)$	$\pm\varepsilon$ %
52,061	39,814	39,881	— 0,067	— 0,17
61,486	39,556	39,649	— 0,093	— 0,23
71,607	39,334	39,402	— 0,068	— 0,17
80,972	39,110	39,170	— 0,062	— 0,16
88,176	38,949	38,995	— 0,046	— 0,12

Dans ces deux cas, la formule en poids est très bien vérifiée. Il semble que cette formule, calculée au moyen de la réfraction spécifique de Lorentz-Lorenz, donne des erreurs un peu moindres.

II. La formule de Verdet appliquée au calcul de l'expression de Gladstone prend la forme :

$$G = G_1 \frac{p_1\, d}{100\, d_1} + G_2 \frac{p_2\, d}{100\, d_2}$$

Résultats des calculs

p	G	$G_{calc.}$	$(G - G_c)$	$\pm\varepsilon$ %
11,893	0,7266	0,7287	— 0,0021	— 0,29
22,102	0,7238	0,7269	— 0,0031	— 0,43
34,378	0,7202	0,7247	— 0,0045	— 0,62
40,177	0,7190	0,7234	— 0,0044	— 0,61
52,061	0,7159	0,7208	— 0,0049	— 0,68
61,486	0,7131	0,7184	— 0,0053	— 0,74
71,607	0,7108	0,7153	— 0,0045	— 0,63
80,972	0,7084	0,7123	— 0,0039	— 0,55
88,176	0,7069	0,7097	— 0,0028	— 0,40

Ou bien :

$$L = L_1 \frac{p_1\, d}{100\, d_1} + L_2 \frac{p_2\, d}{100\, d_2}$$

Résultats des calculs

p	L	L_c	$(L - L^c)$	$\pm \varepsilon$ %
11,893	0,4083	0,4095	— 0,0012	— 0,29
22,102	0,4056	0,4075	— 0,0019	— 0,47
34,378	0,4025	0,4051	— 0,0026	— 0,64
40,177	0,4009	0,4035	— 0,0026	— 0,65
52,061	0,3981	0,4012	— 0,0031	— 0,78
61,486	0,3956	0,3989	— 0,0033	— 0,83
71,607	0,3933	0,3960	— 0,0027	— 0,67
80,972	0,3911	0,3933	— 0,0022	— 0,56
88,176	0,3895	0,3910	— 0,0015	— 0,38

Dans ces deux cas la formule en volume ne contient plus les densités et se transforme en une formule en poids. Elle est beaucoup moins bien vérifiée que la formule en poids. Il semble que l'expression où figure la réfraction spécifique L donne relativement à celle de Gladstone des résultats un peu meilleurs.

La formule en molécules :

$$G = G_1 \frac{\frac{p_1}{M_1}}{\frac{p_1}{M_1} + \frac{p_2}{M_2}} + G_2 \frac{\frac{p_2}{M_2}}{\frac{p_1}{M_1} + \frac{p_2}{M_2}}$$

p	G	$G_{cal.}$	$(G - G_c)$	$\pm \varepsilon$ %
11,893	0,7266	0,7279	— 0,0013	— 0,18
22,102	0,7238	0,7253	— 0,0015	— 0,21
34,378	0,7202	0,7229	— 0,0027	— 0,37
40,177	0,7190	0,7216	— 0,0026	— 0,36
52,061	0,7159	0,7180	— 0,0021	— 0,29
61,486	0,7131	0,7160	— 0,0029	— 0,41
71,607	0,7108	0,7132	— 0,0024	— 0,34
80,972	0,7084	0,7109	— 0,0025	— 0,35
88,176	0,7069	0,7085	— 0,0016	— 0,23

ou bien :

$$L = L_1 \frac{\frac{p_1}{M_1}}{\frac{p_1}{M_1} + \frac{p_2}{M_2}} + L_2 \frac{\frac{p_2}{M_2}}{\frac{p_1}{M_1} + \frac{p_2}{M_2}}$$

Résultats des calculs :

p	L	L_c	$(L - L_c)$	$\pm \varepsilon$ %
11,893	0,4083	0,4090	— 0,0007	— 0,002
22,102	0,4056	0,4068	— 0,0012	— 0,29
34,378	0,4025	0,4069	— 0,0044	— 0,09
40,177	0,4009	0,4029	— 0,0020	— 0,50
52,061	0,9981	0,3997	— 0,0016	— 0,40
61,486	0,3956	0,3975	— 0,0019	— 0,48
71,607	0,3933	0,3948	— 0,0015	— 0,38
80,972	0,3911	0,3926	— 0,0015	— 0,38
88,176	0,3895	0,3904	— 0,0009	— 0,002

La formule en molécules donne des erreurs plus grandes que celles provenant de la formule en poids, mais moindres que celles de la formule de Verdet. Dans ce cas encore, la formule moléculaire calculée avec l'expression de Lorentz-Lorenz, fournit des résultats un peu meilleurs qu'avec celle de Gladstone.

CONCLUSIONS

Les variations de l'angle de rotation magnétique se font d'une manière simple et continue : nous avons trouvé que l'angle de polarisation est une fonction linéaire de la concentration (exprimée en grammes de substance dissoute dans 100 gr. de solution) pour les dissolutions de chlorure de lithium, d'azotate d'ammonium, de chlorure de potassium, de sodium et d'acide chlorhydrique.

Pour ces corps, la formule en poids est celle qui est la mieux vérifiée ; pour le reste des corps étudiés c'est la formule de Verdet (formule en volume).

La formule en molécules, qui se comporte si bien dans l'étude des tensions de vapeurs, n'a pas donné des résultats satisfaisants pour les corps étudiés dans le présent travail.

Jusqu'aux concentrations de 36 % (chlorure de lithium) et 52 % (azotate d'ammonium), l'angle de rotation est exactement une fonction linéaire de l'indice de réfraction. A des concentrations supérieures aux limites ci-dessus, l'angle de polarisation continue la même marche linéaire, tandis que

l'indice de réfraction subit de brusques variations. Nous sommes arrivée à conclure que ces variations sont dues aux nouveaux hydrates $LiCl\ 4H_2O$ et $NH_4NO_3 3H_2O$ formés.

Dans les mélanges d'aniline et d'alcool, l'angle de polarisation semble varier suivant une fonction du second degré de p, tandis que l'indice subit des changements assez considérables.

Ces faits nous amènent à conclure que, dans les mélanges des corps homogènes, *il n'existe aucune relation tout à fait générale* entre la réfraction et la polarisation rotatoire magnétique ; il semble que ces deux propriétés sont indépendantes l'une de l'autre. Il peut exister des relations qui ne sont vérifiées que jusqu'à certaines concentrations ; quelquefois seulement elles s'appliquent pour toutes les concentrations.

Les différents calculs faits sur les indices des mélanges d'aniline et de benzène nous ont montré que les formules qui contiennent les densités sont celles qui se vérifient le mieux dans l'étude de la réfraction. Il semble que la formule de Lorentz-Lorenz donne des résultats préférables à celle de Gladstone.

Vu et approuvé :
Nancy, le 16 juillet 1910.
Le Doyen :
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 19 juillet 1910.
Le Recteur de l'Académie,
Ch. ADAM,
Correspondant de l'Institut.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

SOUDE ÉLECTROLYTIQUE

Vu et approuvé :
Nancy, le 16 juillet 1910.
Le Doyen :
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 19 juillet 1910.
Le Recteur de l'Académie,
Ch. ADAM,
Correspondant de l'Institut.